UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY
DEC 30 1916

Über total instabile Formen

Inaugural-Dissertation

Zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg August Universität zu Göttingen

vorgelegt von

A. H. Richard Müller

aus Hannover

Göttingen 1913

Leipzig und Berlin

Verlag von Wilhelm Engelmann

1913

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1913

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

Sonderabdruck aus Zeitschrift f. physik. Chemie
Band LXXXVI, Heft 2

541.3
M91u

Zwischen dem Polymorphismus und der Association der Flüssigkeiten hat sich ein erfahrungsgemässer Zusammenhang ergeben, der in der Theorie von G. Tammann[1]) eine befriedigende atomistische Deutung findet, und der darin besteht, dass in den Zustandsdiagrammen normaler Flüssigkeiten niemals Umwandlungskurven auftreten, während in den Zustandsdiagrammen associierter Flüssigkeiten solche wohl auftreten können, wenn sie auch nicht auftreten müssen.

Sowohl in den Zustandsdiagrammen normaler Stoffe, wie in denen associierter Stoffe finden sich neben der einen oder den verschiedenen stabilen Formen noch total instabile Formen, die dadurch charakterisiert sind, dass ihr thermodynamisches Potential (die ζ-Fläche) bei allen Drucken und Temperaturen oberhalb der Fläche der verwandten stabilen Form liegen. Diese Formen, deren Flächen nie zum Schnitt kommen, bilden zusammen eine thermodynamische Gruppe; eine solche besteht also aus einer stabilen Form und einer oder mehreren instabilen Formen.

Das sicherste Kennzeichen für die totale Instabilität einer Form ist, wenn nur eine Gruppe im ganzen Zustandsfelde auftritt, der Nachweis, dass die Schmelzkurve der instabilen Form ganz innerhalb der Schmelzkurve der zugehörigen stabilen Form verläuft. Wenn mehrere Gruppen auftreten, so müssen die Kurven des Gleichgewichts einer total instabilen Form mit den stabilen Formen anderer benachbarter Gruppen ganz in das Zustandsfeld der stabilsten Form, zu der jene total instabile Form gehört, fallen. Die praktische Anwendung dieses Kriteriums setzt eine sehr weitgehende Kenntnis des ganzen Zustandsdiagramms voraus, über die man nur in den wenigsten Fällen verfügt. Deshalb sind die von G. Tammann[2]) angegebenen andern Kennzeichen für totale Instabilität von grosser praktischer Bedeutung, weil es in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 172 (1913).

[2]) Loc. cit. S. 192.

vielen Fällen leichter möglich ist, das Volumen und die Schmelzwärme einer instabilen Form zu bestimmen. Wenn das Volumen der instabilen Form grösser als das der zugehörigen stabilen Form ist, oder wenn ihre Volumenänderung beim Schmelzen kleiner ist als die der stabilen Form, und dieselbe Beziehung für die Schmelzwärmen gilt, so ist die betreffende instabile Form aller Wahrscheinlichkeit nach total und nicht partiell instabil.

Von diesem Standpunkte aus habe ich es unternommen, so weit als möglich Erfahrungen über diese thermodynamischen Kennzeichen beizubringen. Um aber überhaupt mit der instabilen Form arbeiten zu können, muss man unter allen Umständen das spontane Kristallisations- und Umwandlungsvermögen, sowie die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) der beiden Formen und die Geschwindigkeit, mit der die instabile Form von der stabilen aufgezehrt wird (lineare Umwandlungsgeschwindigkeit; U. G.), kennen.

Die K. G. leistet ausserdem wesentliche Dienste bei der Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Formen.

In dieser Hinsicht sind nur verhältnismässig wenige polymorphe Stoffe untersucht. Infolgedessen war es meine erste Aufgabe, die als polymorph bekannten Stoffe in dieser Richtung systematisch durchzugehen[1]) und solche aufzusuchen, bei denen der instabilen Form eine hinreichende Existenzdauer beschieden ist, und deren Schmelze eine grössere Unterkühlung zuliess. Erst dann konnte daran gedacht werden, die Volumenänderungen beim Schmelzen und die Schmelzwärmen zu bestimmen.

Nachdem durch diese thermodynamischen Kennzeichen ein Hinweis auf partielle oder totale Instabilität gegeben war, wurde ausserdem noch die Association der Schmelze festgestellt.

Bemerkungen über die Ausführung der Messungen.

Die Bestimmung des spontanen Kristallisationsvermögens geschah in der von G. Tammann[2]) beschriebenen Weise in dünnwandigen Schmelzröhrchen von 1 bis 0·5 mm Lumen. In derselben

[1]) Die untersuchten Stoffe sind den Zusammenstellungen von O. Lehmann (Molekularphysik, 2. Bde. 1888/89), A. Arzruni (Kristallform und chem. Zusammensetzung; Kap. 1. von Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie, Bd. I, Abt. III), G. Tammann [Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 159 (1897)], K. Schaeling (Beiträge zur Kenntnis des Polymorphismus. Dissert. Marburg 1910) entnommen. Auch beiläufige Angaben, die sich in der Literatur so oft finden, sind berücksichtigt worden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 442 (1898).

Weise wurde das spontane Umwandlungsvermögen der instabilen in die stabile Form bestimmt. Dieses ist insofern schwieriger, als die Umwandlungszentren weniger gut von dem nicht umgewandelten zu unterscheiden sind. Es empfiehlt sich daher in vielen Fällen, die Kerne, die sich während einer bestimmten Expositionszeit und bei einer bestimmten Unterkühlung gebildet haben, bei einer Temperatur, die zwischen den Schmelzpunkten der instabilen und der nächst stabileren Form liegt, zu entwickeln: die instabile Kristallmasse schmilzt fort, und die stabilen Kerne sind bequem zu zählen.

Die lineare Kristallisation und Umwandlungsgeschwindigkeit wurde in U-Röhrchen gemessen, deren Lumen 2 mm betrug. Die Temperatur des Bads wurde auf $\pm 0{\cdot}1^0$ einreguliert.

Für die Messung der Volumenänderung beim Schmelzen (Δv), besonders der instabilen Formen, erwies sich die von Tammann angegebene, von H. Block[1]) angewandte Methode der Längenmessung eines Kristallfadens als am brauchbarsten. Hierzu (näheres siehe bei Block, loc. cit.) ist notwendig, dass ein Kristallfaden in einem Röhrchen möglichst langsam aus der Schmelze kristallisiert, so dass er keine Vakuolen enthält. Bei den instabilen Formen durfte die Kristallisationsdauer des Fadens nicht zu lange ausgedehnt werden, wegen der Gefahr der spontanen Umwandlung. Es wurde daher in den Fällen, in denen das spontane Umwandlungsvermögen gross war, ein Faden von nur ca. 2 cm Länge mikroskopisch (zehnfache Vergrösserung) gemessen.

Anstatt der Schmelzwärme r_p selbst wurde in der vorliegenden Arbeit die Kristallisationswärme der Formen bestimmt und zwar, wenn möglich, bei verschiedenen Temperaturen und daraus die Schmelzwärme extrapoliert. Die Bestimmung der Kristallisationswärme lässt sich auch mit kleinen Mengen Substanz ausführen. Sie geschah, wie es zuerst von Pettersson[2]) beschrieben ist, in einem Quecksilberkalorimeter, dessen Dimension der Substanzmenge angepasst war. Als Kalorimetergefäss diente ein etwa 28 ccm fassender Nickeltiegel, der in einem Gehäuse geschützt aufgehängt wurde. Zur Verwendung kamen durchschnittlich 0·3 g Substanz. Diese wurden in sehr dünnwandigen Glasröhren geschmolzen und unterkühlt in das Kalorimeter eingeführt. Die Temperatur des Kalorimeters wurde an einem Beckmannschen Thermometer mit möglichst kleinem Gefäss (3 ccm) abgelesen. Sobald das Thermometer einen ruhigen Gang zeigte, wurde die unterkühlte Schmelze angeimpft. Aus den 5 Minuten vor dem Impfen bis mindesten 5 Minuten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **24**, 129 (1881).

nach dem Impfen von 10 zu 10 Sekunden abgelesenen Temperaturen wurde der der jeweils freigewordenen Wärmenge entsprechende Temperaturanstieg (Δt) ermittelt. Das Kalorimeter wurde vor jeder Reihe von Bestimmungen geeicht und so ein Wasserwert (W) bestimmt. Als Eichsubstanzen dienten p-Bromtoluol und p-Toluidin[1]). Für Benzophenon und Betol ergaben sich im Mittel folgende Kristallisationswärmen bei 18·2° bezogen auf die des Bromtoluols und Toluidins:

Benzophenon	19·8 kal.	(statt 20·5 kal.[2]))
Betol	12·5 kal.	(statt 13·8 kal.[2]))

Die Abweichung der beiden Werte, die nach zwei verschiedenen Methoden gefunden sind, beträgt also bei Benzophenon 5 %, bei Betol 10 %. Die Grösse dieses Unterschieds hängt offenbar mit der K. G. zusammen, die beim Betol recht klein ist.

Da eine Anzahl der zu untersuchenden Stoffe nicht bis auf Zimmertemperatur unterkühlt werden konnte, so wurde das Kalorimeter in einem doppelwandigen Kupfergehäuse aufgehängt, in das von unten Dampf von Ligroin, Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol oder Wasser eingeleitet wurde. Das Kalorimeter konnte somit auf Temperaturen von etwa 35, 55, 65, 80 oder 100° gebracht werden, ohne dass es selbst mit den Dämpfen dieser Heizflüssigkeit in Berührung kam. Der Gang des Thermometers im Kalorimeter war ungefähr derselbe wie bei Zimmertemperatur, wenn der Dampf erst einige Zeit durch den Apparat hindurchgeströmt war.

Zur Ermittlung der Oberflächenspannung wurde die Steighöhe bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunkts gemessen. Der eine Schenkel eines U-Rohrs war kapillar ausgezogen, der andere 2 cm im Durchmesser, so dass die Oberflächenspannung auf den Stand des Meniskus ohne Einfluss war. Die Temperatur wurde sorgfältig konstant gehalten ($\pm 0{\cdot}05°$). Die Oberflächspannung γ wurde aus der Steighöhe h berechnet nach der Formel:

$$\gamma = \frac{1}{2} r \delta \left(h + \frac{1}{3} r \right) g.$$

worin δ die Dichte, r den Radius der Kapillare, g die Beschleunigung der Schwere bedeutet und das Glied $\frac{1}{3} r$ dem Meniskus Rechnung trägt.

---

[1]) Nach Pettersson beträgt ihre Kristallisationswärme 20·15, bzw. 35·75 kal., s. a. Landolt-Börnstein, Tabellen.

[2]) Tammann, Krist. u. Schmelzen, S. 45.

Die einzelnen Beobachtungen.

4-Brom-1-2-dinitrobenzol.

4-Brom-1-2-dinitrobenzol ist nach O. Lehmann[1]) dimorph. Nach ihm entstehen bei rascher Abkühlung aus der Schmelze gleichzeitig zwei Arten von Kernen: Einzelne instabile oktaederförmig ausgebildete Kriställchen und stabile Sphärolithe, deren Schmelzpunkte erheblich verschieden sind. Nach meinen Beobachtungen pflegen die Sphärolithe entweder am Rande eines wachsenden instabilen Kristalls aufzutreten oder in den meisten Fällen in diesem selbst zu entstehen. Bemerkenswert ist, dass auch bei grösserer Unterkühlung die instabile Form ihre Kristallform beibehält und nicht in Sphärolithen, bzw. im U-Rohr in einzelnen Kristallfäden parallel zur Rohrachse wächst, wie es gewöhnlich der Fall ist. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt der stabilen Form 59·5°, der der instabilen 34·8°.

Spontanes Kristallisationsvermögen. In der folgenden Tabelle 1 ist die Anzahl der Kristallisationszentren, die sich in 0·3 ccm der Schmelze bei einer Expositionstemperatur von t^0 und einer Expositionszeit von 10 Sekunden gebildet hatten, nach Reduktion auf 1 ccm und eine Minute zusammengestellt. Entwickelt wurde bei 25°. (Vgl. Tabelle 1, S. 8.)

Das Maximum des sponaten Kristallisationsvermögens liegt also zwischen 0 und — 20°, d. h. 30—50° unter dem Schmelzpunkt der instabilen Form, was für das spontane Kristallisationsvermögen, wie die Erfahrung gezeigt hat, die Regel ist[2]). Das umkristallisierte Präparat hatte ein bedeutend grösseres spontanes Kristallisationsvermögen als das käufliche. Zwischen — 60° und tieferen Temperaturen ist Bromdinitrobenzol ein gut haltbares Glas. Erwärmt man das Glas auf — 35°, so tritt nicht sofort Entglasung ein, sondern das spontane Kristallisationsvermögen ist geringer wie bei Abkühlung der Schmelze auf dieselbe Temperatur. Diese beim Bromdinitrobenzol beobachtete Erscheinung ist also gerade die umgekehrte wie die, welche von G. Tammann beim Piperin beobachtet ist[3]).

Das spontane Umwandlungsvermögen ist bei Temperaturen bis Zimmertemperatur herunter ziemlich gering. So beobachtete ich gelegentlich der Messung der K. G., dass nach einer halben Stunde in einer Menge

---

[1]) Zeitschr. f. Krist. 6, 48 (1882) und Mol.-Phys. I. S. 203.

[2]) G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 442 (1898). Kristallisieren und Schmelzen, S. 148, Leipzig 1903.

[3]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 151 u. 153.

Tabelle 1.

Zahl der instabilen Kerne in 1 ccm Bromdinitrobenzol.

t	Käuflich	Umkristallisiert
30°	0 in 5 Min.	3 in 5 Min.
25	0 in 1 Min. 5 in 1 Min.	6 in 1 Min.
20	0 in 1 Min.	20 in 1 Min.
15	15 in 1 Min.	50 in 1 Min. Nach 1 Minute hatte sich an drei verschiedenen Stellen je 1 stabiler Sphärolith gebildet.
10	20 in 1 Min.	Etwa 80—100 in 1 Min. Nach $1^1/_2$ Min. Bildung von 3 stabilen Sphärolithen.
0	50 in 1 Min. und 1 stabiler Sphärolith.	Grosse, nicht schnell genug zu zählende Anzahl von Kernen.
— 20	Sehr schnelles Anwachsen bis — 25°, dann wieder Abnahme der Kernzahl.	Nicht zu zälende Anzahl von Kernen.
— 40	Kein Kern im Laufe einer Minute. Ebenso bei tiefern Temperaturen.	Abnahme der Kernzahl.
— 50		Etwa 50 Kerne pro Minute, darunter mindestens 40 stabile Sphärolithe.
— 60		Anscheinend nur stabile Sphärolithe, und zwar etwa 30—40 pro Minute.

von 0·3 ccm bei 27° sich ein stabiles Zentrum in den instabilen Kristallen gebildet hatte. Bei 20° trat ein Umschlag schon bedeutend häufiger ein: in 20 Minuten entstanden drei Zentren. Da die U. G. bei diesen und tiefern Temperaturen klein ist, konnte die Beobachtung leicht fortgesetzt werden, zumal infolge ihrer Sphärolithenstruktur die stabile Form sich leicht von der instabilen Form unterscheiden lässt. Die Kerne wurden bei 40° entwickelt. Es schmolz die instabile Form fort, die stabilen Kerne blieben übrig und waren nun leicht zu zählen.

Nach meinen Beobachtungen ist zur Erzeugung der instabilen Form eine Abkühlung der Schmelze auf 20—25° am günstigsten. Ein besonders schnelles Überspringen des Intervalls vom Schmelzpunkt bis zu dieser Temperatur, wie es Lehmann empfiehlt, war nicht notwendig, da das spontane Kristallisationsvermögen der stabilen Form in diesem Temperaturgebiet klein ist. Es entstehen in 5 ccm bei 50° in 20 Minuten

Tabelle 2.

Zahl der Umwandlungskerne in 1 ccm.

t	in verschiedenen Zeiten	pro 1 Min.
$+10°$	3 in 30 Sek.	6
0	3 „ 30 „	6
-10	3 „ 10 „	18
-20	10 „ 10 „	60
-30	10 bis 12 „ 10 „	60
-40	10 „ 5 „	120
-50	20 „ 5 „	240
-60	10 „ 5 „	120
-70	3 „ 10 „	18
-80	3 „ 10 „	18

zwei oder drei stabile Kerne, bei 40° in derselben Zeit schon fünf stabile, bei 30° erhielt ich ebensoviele stabile Kerne.

Kristallisationsgeschwindigkeit der beiden Formen und die Umwandlungsgeschwindigkeit. Die folgenden Tabellen 3—5 geben die K. G. und U. G. für das käufliche und für das umkristallisierte Präparat wieder. Bei der Messung der U. G. wurde dafür Sorge getragen, dass die instabilen Kristalle sich langsam aus der Schmelze gebildet hatten, so dass dieselben einen ununterbrochenen Kristallfaden von etwa 2 cm Länge darstellten. Achtet man hierauf nicht, sondern lässt durch stärkere Unterkühlung die Bildung einer grössern Menge von Kristallen der instabilen Form in der Schmelze zu, so erhält man ein Kristallkonglomerat, in dem die Umwandlung in die stabile Form recht unregelmässig vor sich geht. In solch einer Masse habe ich Abweichungen der einzelnen Bestimmungen bis zu 50 % erhalten. Auch

Tabelle 3.

K. G. der stabilen Form.

(Schmelzpunkt 59·5°.)

Käuflich		Umkristallisiert	
t	K.G. mm/Min.	t	K.G. mm/Min.
52°	$0·7 \pm 0·3$	50°	$1·0 \pm 0·05$
45	$1·5 \pm 0·3$	40	$3·0 \pm 0·05$
40	$3·4 \pm 0·05$	32	$6·2 \pm 0·4$
32	$5·1 \pm 0·1$	30	$6·4 \pm 0·2$
30	$6·0 \pm 0·1$	28	$7·0 \pm 0·1$
26	$6·8 \pm 0·4$	26	$7·7 \pm 0·05$
20	$7·4 \pm 0·5$	24	$8·3 \pm 0·1$
16	$8·2 \pm 0·5$	20	$8·8 \pm 0·2$
		15	$9·5 \pm 0·3$

Tabelle 4.

K. G. der instabilen Form.

(Schmelzpunkt 34·8°.)

Käuflich		Umkristallisiert	
t	K.G. mm/Min.	t	K.G. mm/Min.
30°	$0·3 \pm$	30°	$0·4$
20	$0·75 \pm 0·15$	20	$1·6 \pm 0$
15	$2·00 \pm 0·02$	14	$2·43 \pm 0$
12	$2·23 \pm 0·03$	12	$2·52 \pm 0·06$
10	$2·32 \pm 0·05$	10	$2·71 \pm 0·02$

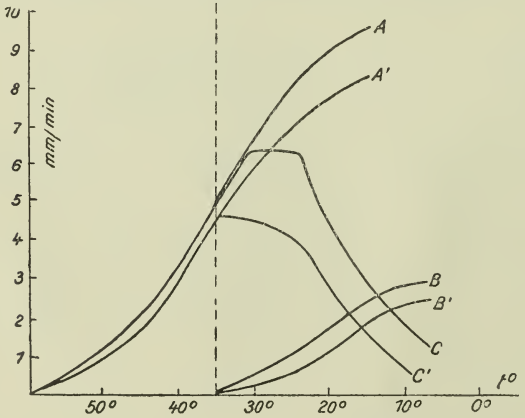
Tabelle 5.

Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen in die stabile Form.

Käuflich.		Umkristallisiert.	
t	U. G. in mm/Min.	t	U. G. in mm/Min.
32°	4·5 ± 0·2	34·8°	5·15 ± 0·06
30	4·2 ± 0·4	32	5·62 ± 0·19
26	3·0 ± 0·1	30	6·15 ± 0·15
20	2·1 ± 0·3	28	6·20 ± 0·4
15	1·5 ± 0·1	24	6·00 ± 0·02
12·5	0·9 ± 0·05	20	4·45 ± 0·05
		16	3·40 ± 0·1
		12·5	2·7 ± 0·3

konnte beobachtet werden, dass bei besonders schlechter Berührung der einzelnen Kristalle die Umwandlung längere Zeit Halt machte. Die Messungen der U. G. an einem Kristallfaden, der vollständig zusammenhing, sich, wie erwähnt, langsam gebildet hatte, gaben, wie man aus der Tabelle ersieht, recht gut übereinstimmende Werte.

Aus Tabelle 3 und 4 geht hervor, dass bei diesem Stoff die Temperaturabhängigkeit der K. G. nicht normal ist, indem die K. G. der stabilen Form bei einer Unterkühlung von 40°, also in einem Temperaturgebiet, in dem sie von der Unterkühlung unabhängig sein sollte, bei weiterer Unterkühlung noch anwächst. Nach der von G. Tammann gegebenen Deutung der abnormen Temperaturabhängigkeit der K. G., die auf eine teilweise Association der Schmelze schliessen lässt, hätte man für die instabile Form gleichfalls eine abnorme Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Die Schmelze lässt sich in diesem Fall jedoch nicht weit genug unterkühlen, um dies konstatieren zu können.



K. G. des umkristallisierten Präparats:
stabile Form: A,
instabile Form: B,
U. G.: C.

K. G. des käuflichen Präparats:
stabile Form: A',
instabile Form: B',
U. G.: C'.

Fig. 1.

Wie aus dem Diagramm (Fig. 1) ferner zu ersehen ist, drücken die im käuflichen Präparat enthaltenen Beimengungen die Kristallisationsgeschwindigkeit der stabilen und instabilen Form herab. Dasselbe gilt auch für die Umwandlungsgeschwindigkeit, aus welcher Tatsache zu schliessen ist, dass die Beimengungen, welche das käufliche Präparat enthielt, sich — jedenfalls zum Teil — in der instabilen Kristallart lösen, mit dieser Form Mischkristalle bilden. Denn wenn das nicht der Fall wäre, könnte die U. G. auch nicht durch Umkristallisieren erhöht werden.

Aus den mitgeteilten Werten geht ferner hervor, dass im Temperaturintervall von 30—35° die Umwandlungsgeschwindigkeit gleich der K. G. der stabilen Form ist. Dies lässt darauf schliessen, dass die instabilen Kristalle durch die freiwerdende Umwandlungswärme teilweise zum Schmelzen kommen. Die gemessenen Werte entsprechen also nicht der U. G. bei diesen Temperaturen, die sich der Beobachtung entzieht, sondern der K. G. der stabilen Form. Im Temperaturintervall von 30 bis 35° ist die U. G. von der Unterkühlung unabhängig. Bei tieferer Unterkühlung fällt sie wie die K. G. ziemlich schnell ab.

Volumendifferenzen. Die Volumenänderungen Δv, bzw. $\Delta v'$ bei der Kristallisation der einen oder andern Form wurden durch Längenmessung eines relativ kurzen Kristallfadens von 1·8 cm Länge nach der Methode von G. Tammann mittels mikroskopischer Messung bestimmt. Für die Messung der Volumenänderung bei der Kristallisation der instabilen Form ist dieser Umstand von Bedeutung, weil man die Messung auch in diesem Fall bequem ausführen kann, ohne durch den Eintritt der Umwandlung gestört zu werden. Tabelle 6 gibt die für beide Formen gefundenen Δv-Werte.

Tabelle 6.

Volumenänderung bei der Kristallisation.

Stabile Form. (Kristallisiert bei 55°; K. G. = 0·6 mm/Min.).	Instabile Form. (Kristallisiert bei 29°; K. G. = 0·4 mm/Min.).
Δv = 0·1151	$\Delta v'$ = 0·0908
0·1168	0·0839
0·1082	0·0968
0·1091	0·0978
Mittel 0·1123 ± 0·0036	Mittel 0·0923 ± 0·0049

Das Volumen des flüssigen Bromdinitrobenzols (siehe Tabelle 8) ist mit der Mohrschen Wage bestimmt.

Schmelzwärmen. Tabelle 7 gibt die Kristallisationswärmen beider Formen bei 24° wieder, die Kristallisationswärme der stabilen Form auch bei 35 und 55°.

Tabelle 7[1]).

Kristallisations- und Umwandlungswärmen des Bromdinitrobenzols.

t	g	W	$\Delta t°$	r_p	Mittel $t°$	Mittel r_p
		Kristallisation der stabilen Form.				
55·6°	0·4111	28·753	0·419	29·29		
55·3	0·4111	28·753	0·399	27·90	55·5°	28·59 kal.
35·0	0·4111	22·268	0·462	25·03		
35·2	0·4111	22·268	0·459	24·86		
36·1	0·6722	22·268	0·752	24·93		
35·4	0·6722	22·268	0·788	26·10	35·1	25·23 kal.
24·2	0·2003	18·754	0·257	24·1		
24·5	0·2003	18·754	0·286	24·0	24·3	24·1 kal.
		Kristallisation der instabilen Form.				
24·1	0·2003	18·754	0·172	16·1		
24·0	0·2003	18·754	0·174	16·8	24·0	16·5 kal.
		Umwandlung der instabilen Form.				
20·6	0·4111	16·650	0·201	8·12		
20·6	0·4111	16·650	0·186	7·56		
20·5	0·2003	16·650	0·112	9·30	20·6	8·3 kal.

Aus diesen Werten kann durch Extrapolation die Schmelzwärme der stabilen Form berechnet werden, sie ergibt sich zu $29{\cdot}3 \pm 1$ kal. pro 1 g. Für die instabile Form ist dies nicht möglich, da wegen des Anwachsens des spontanen Kristallisationsvermögens die Schmelze nicht weit genug unterkühlt werden kann. Die Messungen zeigen aber, dass sie kleiner ist als die der stabilen Form.

Oberflächenspannung (Tabelle 8). Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung ist 1·018. Danach sind in der Schmelze dieses Stoffs mehrere Molekülarten anzunehmen.

Tabelle 8[1]).

Bromdinitrobenzol. Oberflächenspannung.

t	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma (M.v)^{2/3}$	$\Delta\gamma (M.v)^{2/3}$
40°	0·5477	2·330	13·276		349·78	
				0·444		10 09
50	0·5515	2·268	12·832		339·69	
				0·434		10·00
60	0·5552	2·206	12·398		329·69	
				0·428		9·97
70	0·5590	2·144	11·969		319·72	
				0·424		10·64
80	0·5628	2·082	11·545		309·08	

Radius der Kapillare: $r = 0{\cdot}15760$ mm.

[1]) In diesen Tabellen haben die Buchstaben g, W, Δt, bzw. h, γ die Bedeutung wie auf S. 6. M ist das Molekulargewicht, v das spezifische Volumen.

Phtalid.

Die Dimorphie ist beobachtet von K. Schaeling[1]). Aus der Schmelze entstehen zunächst instabile Kerne. Da ihre K. G. im Maximum über 75 mm/Min. beträgt, so kristallisiert die Schmelze leicht vollständig in der instabilen Form, ohne dass eine Umwandlung eintritt. Erst nach einigen Minuten entstehen in der instabilen Masse stabile Kerne, die langsam weiter wachsen. Kühlt man die instabilen Kristalle auf Temperaturen unterhalb 20° ab, so sieht man, dass die Zahl der Punkte, in denen die Umwandlung beginnt, deutlich anwächst. Es scheint das spontane Umwandlungsvermögen nur bis — 40° zuzunehmen, um von da wieder abzufallen. Doch mit Sicherheit kann das nicht behauptet werden, da in diesem Fall die Zählung der Umwandlungszentren durch folgende Umstände behindert wird: Bei tiefen Temperaturen ist die U. G. zu klein, bei höhern zu gross, und in dem Temperaturgebiet, in dem sie ein bequemes Zählen der Kerne gestatten würde und also entwickelt werden könnte, bilden sich spontan Umwandlungszentren.

Die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens der instabilen Form, die in Sphärolithen aus der Schmelze entsteht, von der Temperatur ist auch nicht festzustellen. Bei 10° und tiefern Temperaturen ist im Augenblicke alles kristallisiert, und bei Temperaturen oberhalb 10—15° unter dem Schmelzpunkt der instabilen Form ist die K. G. für die Bildung einer grössern Anzahl Kerne zu gross. Drei Kerne bewirken vollständige Kristallisation von 0·8 ccm Schmelze in einem Röhrchen von 15 cm Länge innerhalb weniger Sekunden. Spontane Bildung von stabilen Kernen aus der Schmelze habe ich nie beobachtet.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte des sehr reinen nicht umkristallisierten, sondern nur durch einmaliges Aufschmelzen und Auskristallisieren in einem engen Rohr von einigen mechanischen Beimengungen befreitem Präparat, ergab für die stabile Form 72·8°, für die instabile Form 65·8°.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten.

In Fig. 2 (S. 14) sind die K. G. der beiden Formen und die U. G. graphisch dargestellt. Man ersieht, dass wir hier für beide K. G., sowohl der stabilen langsam kristallisierenden, als auch der instabilen schnell kristallisierenden Form einen Fall abnormer Temperaturabhängigkeit zu verzeichnen haben. Denn die K. G. der stabilen Form, sowie der instabilen Form wachsen noch in Unterkühlungsgebieten, die 20 bis 30° unterhalb ihrer Schmelzpunkte liegen, deutlich an.

[1]) Dissertation. Marburg 1910. S. 50.

Tabelle 9.

Kristallisationsgeschwindigkeit der stabilen Form (Schmelzp. 72·8°)		der instabilen Form (Schmelzp. 65·8°)	
t	K. G. in mm/Min.	t	K. G. in mm/Min.
65°	7·4 ± 0·9	60·5°	4·0 ± 1·0
61	14·6 ± 0·3	55	10·5 ± 0·3
59	15·6 ± 0·3	53·0	17·7 ± 0·5
55	17·6 ± 0·8	47·5	34·8 ± 2·5
48·5	19·3 ± 0·35	42	52·5 ± 2·5
42	20·0 ± 0·05	38	67·1 ± 2·0
		36	72·9 ± 1·3
		33	75·0 ± 1·3
		31	80·0 ± 1·5

Tabelle 10.

Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen in die stabile Form.			
t	U. G. in mm/Min.	t	U. G. in mm/Min.
14·5°	3·96 ± 0·4	50·0°	15·0 ± 0·2
21·0	2·90 ± 0·3	54·0	15·0 ± 0·0
24·5	4·06 ± 0·65	56·0	15·0 ± 0·4
30·0	8·60 ± 0·6	58·5	15·0 ± 0·0
33·0	13·1 ± 0·3	62·0	15·0 ± 0·1
36·0	14·0 ± 0·5	64·0	15·0 ± 0·0
38·0	15·0 ± 0·2	64·5	15·0 ± 0 5
40·0	15·2 ± 0·4	65·0	13·6 ± 0·6
45·0	16·0 ± 0·5	65·5	13·6 ± 1·0
47·8	15·4 ± 0·4	65·8	13·9 ± 0·2

Die Umwandlung der instabilen in die stabile Form war bequem zu verfolgen, weil die Grenze zwischen der stabilen und instabilen Form wegen des grössern Volumenunterschieds deutlich ausgeprägt war; bei Temperaturen, die höher als 40° waren, war sie etwas undeutlicher.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist über ein Temperaturintervall von 32° unabhängig von der Unterkühlung der instabilen Form und fällt dann in normaler Weise mit sinkender Temperatur. Bei Temperaturen ganz in der Nähe des Schmelzpunkts der instabilen Form wurde noch ein Wert der U. G. (13·9 mm/Min.) beobachtet, der um sehr wenig kleiner ist als der konstante Wert 15·0. Dies erklärt sich dadurch, dass die Umwandlungswärme nur ein teilweises Schmelzen der instabilen Form bedingt, also an einer und derselben Stelle nicht alle Kristallfäden gleichzeitig durch die Schmelze unterbrochen sind, so dass der beobachtete Wert zwar kleiner ist, als der wahren U. G. entsprechen würde, jedoch grösser als die K. G. der stabilen Form bei dieser Temperatur. Auch bewirkt die Volumenänderung Verschiebung der Kristallfäden im U-Rohr, wodurch die instabile Masse an einer entfernten Stelle angeimpft wird.

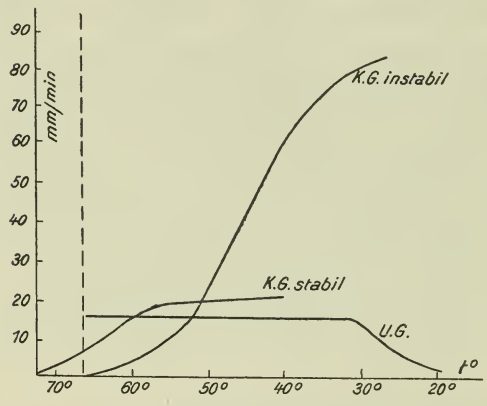


Fig. 2.

Dass die U. G. schon unmittelbar unterhalb des Schmelzpunkts der instabilen Form fast ihren maximalen konstanten Wert erreicht, wenn

nur die Kristallfäden der instabilen Masse zusammenhängen, zeigt folgender Versuch. Impft man ein mit Kristallfäden der instabilen Form gefülltes U-Rohr stabil an und bringt, nachdem die Grenze der Umwandlung den andern Schenkel des U-Rohrs erreicht hat, also die Umwandlung nach oben fortschreitet, dann dasselbe in ein Bad, dessen Temperatur 0·2° über dem Schmelzpunkt der instabilen Form liegt, so beginnt diese langsam von der Wand des Röhrchens aus zu schmelzen. Die Kristallisation der stabilen Form kann man sowohl in der an den Wänden des Rohrs sich befindenden Schmelze als auch in den zentralen Kristallfäden der instabilen Form deutlich verfolgen. Man sieht sofort, dass die Kristallisation der stabilen Form in der instabilen Form der Kristallisation in der Flüssigkeit voraneilt, eine Tatsache, die bei diesem Versuch nicht durch die impfende Wirkung abbröckelnder Kristallpartikel verursacht sein kann, sondern nur dadurch, dass der zentrale Kristallfaden ständig zusammenhängt. Wird er nämlich durch die freiwerdende Umwandlungswärme unterbrochen, so sinken die darüberliegenden instabilen Kristallfäden sofort bis zur Berührung mit dem umgewandelten Teil nach unten, da sie rings von Schmelzen umgeben sind, nirgends an den Wänden des Rohrs haften, und stellen den Zusammenhang sofort wieder her. Es ist daher ein um wenig von dem maximalen Wert der U. G. abweichender Wert zu erwarten. In der Tat erhält man bei der Messung den letzten Wert der Tabelle 10, der sich auf die im Schmelzen begriffene instabile Form, deren Temperatur also nur sehr wenig unterhalb der ihres Schmelzpunkts liegen kann, bezieht und $13{\cdot}6 \pm 0{\cdot}6$ statt $15{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1$ beträgt, während die K. G. der stabilen Form etwa 7 mm/Min. beträgt.

Volumendifferenzen. Da die aus der instabilen erzeugte stabile Form so stark getrübt ist, dass sie weiss erscheint, so kann man von vornherein auf einen deutlichen Volumenunterschied der beiden Formen schliessen. Da Phtalid in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol und in Wasser bei 40 bis 50° löslich ist, so wurde die Volumenänderung bei der Kri-

Tabelle 11.

Volumen des flüssigen Phtalids.

t	v	t	v
93·50°	0·8543	81·00°	0·8450
91·30	0·8524	78·50	0·8439
85·75	0·8484	73·00	0·8403
84·50	0·8478	68·10	0·8370

$$\frac{dv}{dt} = 0{\cdot}0006904$$

Tabelle 12.

Volumen der stabilen Kristalle.

t	v
17·5°	0·7100
30·0	0·7117
44·1	0·7148

$$\frac{dv}{dt} = 0{\cdot}00001801$$

stallisation wie beim Bromdinitrobenzol gemessen. Ausserdem wurde das Volumen der stabilen Kristalle bei 10 bis 30° nach der Schwebemethode in Baryumbromidlösung bestimmt. Das spezifische Gewicht des flüssigen Phtalids wurde mit der Mohrschen Wage für das Temperaturintervall von 70 bis 100° bestimmt.

Die Volumenänderung beim Schmelzen der stabilen Form extrapoliert sich nach Tabelle 11 und 12 bei ihrem Schmelzpunkt zu $\Delta v = 0{\cdot}1204$ pro 1 g.

Tabelle 13.

Bestimmung von Δv durch Längenmessung.

Stabil. 2·5° unter dem Schmelzpunkt kristallisiert.	Instabil. 1·3° unter dem Schmelzpunkt kristallisiert.
$\Delta v =$ 0·1102	$\Delta v' =$ 0·0740
0·1031	0·0754
0·1083	0·0693
0·1111	0·0752
0·1112	0·0722
0·1172	Mittel 0·0733 ± 0·0018
0·1211	
Mittel 0·1142 ± 0·0051	

Danach ergibt sich ein Volumenunterschied zwischen der instabilen und der stabilen Form beim Schmelzpunkt der instabilen Form zu 0·0366 ccm pro 1 g. Dilatometrische Bestimmungen ergaben wie gewöhnlich zu kleine Werte für die Volumenänderung, nämlich 0·0956 beim Schmelzen der stabilen, 0·0779 für die instabile Form.

Schmelzwärmen. Das geschmolzene Phtalid wurde in das Kalorimeter gebracht; nach einiger Zeit entstand spontan die instabile Form, die sich jedoch bereits nach ca. einer Minute in die stabile Form umwandelte. Daher sind Bestimmungen der Kristallisationswärmen der instabilen Form ganz unsicher. Die grossen Abweichungen bei der Bestimmung der Umwandlungswärme vom Mittelwert sind gleichfalls auf das grosse spontane Umwandlungsvermögen zurückzuführen, doch sind diese Messungen eher möglich, als die der Kristallisationswärme der instabilen Form.

Tabelle 14.

Erstarrungs- und Umwandlungswärme des Phtalids.

t	g	W	$\Delta t°$	r_p	Mittel
		Erstarrungswärme der stabilen Form.			
65·2°	0·3101	16·60	0·747	40·01	
65·8	0·2860	16·60	0·682	39·56	
55·3	0·1409	16·60	0·334	39·36	für $t =$ 65·6° $r_p =$ 39·64 kal.

Tabelle 14 (Fortsetzung).

t	g	W	Δt^0	r_p	Mittel
		Umwandlungswärme.			
55·3	0·3101	16·60	0·249	13·3	
56·2	0·3101	16·60	0·190	9·9	
56·8	0·9860	16·60	0·172	10·0	
55·9	0·1409	16·60	0·168	19·6	für t = 56·0°
					r_p = 13·2 Kal.
56·0	0·3101	16·60	0·250	13·3	
55·8	0·3101	16·60	0·251	13·3	für t = 35·9°
					r_p = 13·3 Kal.

Acetamid.

Dass Acetamid in zwei Formen vorkommt, ist zuerst von E. Kahrs gelegentlich einer Untersuchung der Kristallform dieser Verbindung gefunden[1]). Es ist aber zu bemerken, dass der dort angegebene Erstarrungspunkt 48° der instabilen Form nicht mit ihrem Schmelzpunkt identisch ist. Dieser ist nach meinen Beobachtungen 71·1°. Der Erstarrungspunkt hat lediglich die Bedeutung, dass bis zu dieser Temperatur die Schmelze in Mengen über 0·3 g gewöhnlich unterkühlt werden kann. Aus der von Kahrs mit einem Thermoelement aufgenommenen Abkühlungskurve geht dies auch deutlich hervor, und ich möchte hier nur deshalb darauf hinweisen, weil der Erstarrungspunkt irrtümlicherweise von andern Autoren[2]) als Schmelzpunkt der instabilen Form angegeben ist.

Der Schmelzpunkt der instabilen Form 71·1° bezieht sich auf ein durch Umkristallisieren gut gereinigtes und gut getrocknetes Präparat, dessen stabile Form im Schmelzröhrchen bei 82·3° schmolz. Acetamid ist sehr hygroskopisch. Daher muss es ständig über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt werden. Ausserhalb des Exsiccators zieht es sehr leicht Wasser an, wodurch z. B. der Schmelzpunkt, bei Bestimmung durch Abkühlungskurven, auf 80·1° für die stabile, 69·9° für die instabile Form sank. Es ist also wegen der Hygroskopizität des Acetamids ausserordentlich schwierig, den wahren Wert der Schmelzpunkte der beiden Formen anzugeben.

Acetamid findet sich dann auch in der Reihe der von Schaeling[3]) gefundenen polymorphen Stoffe, und zwar als charakteristischer Vertreter

[1]) Zeitschr. f. Krist. **40**, 477 (1905). Es ist die stabile Form die Form grösserer Symmetrie; sie ist trigonal, die instabile rhombisch.

[2]) P. Groth, Chem. Kristallographie. Leipzig 1910. Bd. III, S. 108.

[3]) Dissertation Marburg 1910. S. 47.

einer Gruppe von Stoffen, bei denen die instabile Form „unbegrenzt lange haltbar ist“ und „nur durch Animpfen“ in die stabile übergeführt werden kann.

In der Tat ist das spontane Umwandlungsvermögen von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt praktisch gleich Null. Diese Beobachtung bezieht sich auf eine Expositionszeit von 1 bis 2 Stunden. Sogar nach mehrern Tagen war ein im verschlossenen Gefäss kristallisiertes instabiles Präparat noch nicht umgewandelt. Bei tiefern Temperaturen wächst aber das spontane Umwandlungsvermögen auf merkliche Werte an, so dass man lediglich durch Abkühlung mit Sicherheit die Umwandlung der instabilen in die stabile Form einleiten kann. Zur Feststellung der Abhängigkeit des spontanen Umwandlungsvermögens von der Temperatur wurde in ein Ü-Rohr 0·5 ccm Acetamid gebracht und auf verschiedene Temperaturen im Kohlensäure-Ätherbade verschiedene Zeiten über exponiert (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Spontanes Umwandlungsvermögen des Acetamid.

t	Expositionszeit	Entstandene Kerne	Mittel
0°	1 Min.	0, 1, 0, 0, 2, 0, 0, 0, 0	0
— 30	30 Sek.	0, 3, 2, 3, 3, 3, 4, 3	3
— 60	30 „	1, 3, 5, 4, 4, 3, 5 (?), 5	4
	15 „	1, 3, 4, 2, 2, 6, 3, 4	3
— 80	10 „	0, 0, 1, 0, 2, 0, 1, 1	1
	20 „	2, 0, 2, 1, 1, 0, 1, 1	1

Da die Geschwindigkeit, mit der die stabile Form in der instabilen fortwächst, beträchtlich ist — die grösste, die in dieser Arbeit gefunden wurde —, so kann man die Umwandlung bei tieferen Temperaturen bis — 40° ohne die Keime zu entwickeln, gut beobachten. Bei — 60° und — 80° ist die U. G. allerdings zu klein, so dass das Rohr schnell in ein Bad von 20° überführt wurde, woselbst die Kerne dann sofort erschienen und schnell gezählt wurden. Danach ist das spontane Umwandlungsvermögen pro Minute bei 0°: 0; bei — 30°: 6; bei — 60°: 10; bei — 80°: 5 Kerne. Es liegt das Maximum bei — 60°, doch zeigen sich innerhalb der bei einer Temperatur beobachteten Zahlengrössen grosse Unregelmässigkeiten, so dass die Lage des Maximums nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Aus diesen Versuchen ergibt sich auch, dass eine Gleichgewichtstemperatur bis — 80° nicht existiert. Bemerkenswert ist es, dass sich die instabilen Kristalle zerdrücken lassen, ohne dass eine Umwandlung in die stabile Form eintritt. Zerdrückt man die

instabilen Kristalle mit einem Pistill und impft sie darauf mit der stabilen, so sieht man deutlich die Umwandlung in der Kristallmasse verlaufen, woraus zu schliessen ist, dass die Zertrümmerung der Kristalle den Eintritt der Umwandlung nicht begünstigt.

Wegen der grossen K. G. lässt sich weder das spontane Kristallisationsvermögen bestimmen, noch kann man Acetamid als Glas erhalten. Der erste Kern bringt sofort die ganze Schmelze zum Erstarren. Die Unterkühlung, bei der ziemlich regelmässig die spontane Kristallisation beginnt, beträgt 35°; hier tritt auch bei kleinen Mengen (0·1 g) fast immer und sofort nach dem Eintauchen in das Bad spontane Kristallisation ein, und zwar bildet sich stets die instabile Form.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten. Die Messung der K. G. der stabilen und instabilen Form kann daher nur in einem relativ geringen Unterkühlungsgebiete ausgeführt werden, da, wenn man das *U*-Rohr in ein Bad von 50° eintaucht, immer mindestens ein Kristallisationszentrum sich bildet, bevor das *U*-Rohr die Badetemperatur angenommen hat. Ein von Kahlbaum bezogenes, nicht umkristalliertes, sondern nur getrocknetes Präparat, dessen Schmelzpunkte 5° zu tief lagen, kristallisierte mit folgenden Geschwindigkeiten: Die stabile Form bei 60° mit 245 mm/Min., bei 50° mit 450 mm/Min., bei 45° mit 600 mm/Min. Erst bei dieser Temperatur war die Grenze zwischen Kristall und Schmelze ganz scharf, doch war nunmehr weitere Unterkühlung nicht möglich, da sich instabile Kerne bildeten. Die K. G. der instabilen Form war bei 55° 120 mm/Min. Es erfolgte die Kristallisation längs den Wänden des Röhrchens. Bei 50° wuchs sie ziemlich regelmässig, mit einer Geschwindigkeit von 225 mm/Min., bei 45° mit 515 mm/Min., bei 42·5° mit 1000 mm/Min.; die K. G. steigt noch weiter. Das umkristallisierte Präparat liess sich noch weniger unterkühlen. Die stabile Form wuchs von 52° ab bei weiterer Unterkühlung mit scharfer Grenze. Die instabile Form kristallisierte auch bei 54°, der grössten erreichten Unterkühlung, längs den Wänden des Röhrchens. Die Werte gibt Tabelle 16.

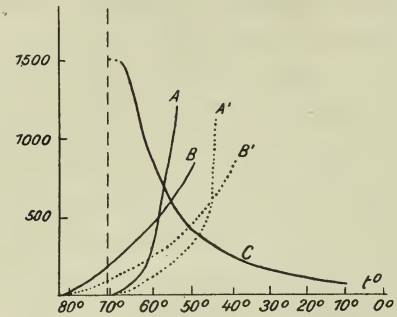
Tabelle 16.

Kristallisationsgeschwindigkeit des umkristallisierten Acetamid.

Stabile Form (Schmp. 82·3°)		Instabile Form (Schmp. 71·1°)	
t	K. G. mm/Min.	*t*	K. G. mm/Min.
55°	100	60°	400
50	450 ± 15	54	1200
45	890 ± 20		
42	1200 ± 20		

Die K. G. der instabilen Form ist also schon bei geringen Unterkühlungen grösser als die der stabilen.

Während aus dem Diagramm Fig. 3 der Einfluss der Beimengungen auf die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeiten



A K. G. der stabilen Form,
B K. G. der instabilen Form,
C U. G. des umkristallisierten und des käuflichen Präparats,
A', *B'* die entsprechenden K. G. für das käufliche.

Fig. 3.

deutlich zu sehen ist, hatte sich die Umwandlungsgeschwindigkeit nach dem Umkristallisieren nicht geändert. Sie hatte die in Tabelle 17 mitgeteilten Werte.

Tabelle 17.

Umwandlungsgeschwindigkeit des instabilen Acetamid in die stabile Form.

t	U. G. mm/Min.	*t*	U. G. mm/Min.
12°	50 ± 2	50°	410 ± 12
18	74 ± 0·5	55	687 ± 5
22	100 ± 0·5	60	925 ± 10
27·5	132 ± 1·5	62·5	1400 ± 50
35	180 ± 2	64	1500 ± 50
40	235 ± 5	65	1620 ± 80
45	255 ± 5		

Der höchste sichere Wert der U. G., den ich bei 65° (6·1° unterhalb des Schmelzpunkts der instabilen Form) gemessen habe, betrug 1620 ± 80 mm/Min. Sucht man die U. G. bei noch höherer Temperatur zwischen 69 und 65° zu bestimmen, so findet man zwischen 1500 und 1700 schwankende Werte. Diese Unregelmässigkeit der U. G. wird, wie die Beobachtung an den beiden vorherbesprochenen Stoffen zeigt, durch geringe Menge von Schmelze, die den einzelnen Kristallfaden senkrecht zu seiner Längsausdehnung trennen, verursacht.

Über die Volumenänderung beim Schmelzen und die Schmelzwärme, die beide für die stabile Form grösser sind als für die instabile Form, geben Tabelle 18, 19 und 20 Auskunft.

Tabelle 18.

Volumenänderung bei der Kristallisation der stabilen Form	der instabilen Form
Kristallisiert bei	Kristallisiert bei
80·9°	70·3°
0·1385	0·1219
0·1391	0·1248
0·1368	0·1252
0·1365	0·1222
0·1367	0·1259
Mittel: 0·1375 ± 0·0012	0·1234 ± 0·0016
[Nach *H. Block*[1]): 0·1491]	

Tabelle 19.

Volumenänderung beim Übergang der instabilen in die stabile Form.

t	Volumenänderung (dilatometrisch gemessen)
17·3°	0·0061
25·0	0·0065
36·2	0·00705
50·4	0·0080

Extrapoliert:

$v - v'$ für 71·1° = 0·0091 ccm pro 1 g

Nach Tabelle 18: = 0·014 „ „ 1 g

Tabelle 20.

Kristallisations- und Umwandlungswärmen des Acetamid.

t	g	W	ΔT	r_p	Mittel t	Mittel r_p
Kristallisation der stabilen Form.						
65·0°	0·0483	16·466	0·181	61·8		
65·2	0·0561	16·466	0·211	62·0		
65·6	0·0637	16·466	0·246	63·5	65·3°	62·1 kal.
55·4	0·0483	16·505	0·177	60·5		
55·4	0·0406	16·505	0·149	60·6		
55·1	0·0399	16·505	0·145	60·0	55·3	60·4 kal.
35·2	0·0483	16·753	0·164	56·8		
35·2	0·0406	16·753	0·134	55·3		
36·4	0·0399	16·753	0·133	55·8	35·6	56·0 kal.
Kristallisation der instabilen Form.						
55·6	0·0483	16·505	0·158	54·1		
55·3	0·0406	16·505	0·133	54·2		
55·3	0·0399	16·505	0·132	54·5	55·4	54·2 kal.
35·9	0·0483	16·753	0·139	48·1		
35·7	0·0406	16·753	0·188	48·7		
36·4	0·0399	16·753	0·114	47·8	36·0	48·2 kal.
Umwandlung.						
55·2	0·4277	17·175	0·183	6·58		
55·4	0·3673	17·175	0·144	6·75	55·3	6·66 kal.
35·3	0·4277	17·175	0·187	6·73		
35·3	0·3673	17·175	0·173	6·41	35·3	6·57 kal
18·2	0·4277	17·175	0·150	6·03		
18·2	0·3673	17·175	0·127	5·92		
18·0	1·283	17·175	0·448	6·00	18·1	5·99 kal.

Hiernach würde die Schmelzwärme der stabilen Form (82·3°) $r_p = 66·1$ kal., die der instabilen Form (71·1°) $r_p' = 57·0$ kal. betragen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 399 (1912).

Die Schmelze des Acetamids ist stark associiert, wie aus den Beobachtungen der Oberflächenspannung von Turner und Merry[1]) hervorgeht. Hierauf deutet nicht nur der kleine Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung hin, sondern auch der Umstand, dass die molekulare Oberflächenspannung offenbar nicht linear von der Temperatur abhängt. Beim Schmelzpunkt der stabilen Form ist $k = 1{\cdot}10$, beim Schmelzpunkt der instabilen Form $k = 1{\cdot}03$.

Monochloressigsäure.

Monochloressigsäure existiert nach Pickering[2]) in vier Formen, die in der Reihenfolge abnehmender Stabilität mit I, II, III und IV bezeichnet werden sollen. Pickering bestimmt die Löslichkeitskurven dieser vier verschiedenen Formen der Chloressigsäure in Wasser. Für die Löslichkeitskurve der Form III erhält er nur einen einzigen Punkt. Doch haben spätere Untersuchungen von Miers und Isaak[3]) die Formen I, II und III sowohl bei der Kristallisation aus wässeriger Lösung, wie aus Lösungen in Naphtalin bestätigt, während IV nicht wiedergefunden ist. Frühere Autoren, wie Tollens[4]), der auf die Polymorphie der Chloressigsäure zuerst hingewiesen hat, Lehmann[5]), Tanatar[6]) erwähnen nur eine instabile Form, nämlich die Form III, die gewöhnlich spontan aus der Schmelze erhalten wird. Schaeling[7]) hat ferner beobachtet, dass sich III durch starke Erschütterung in II umwandeln lässt. Dies ist die bequemste Methode, um die Form II zu erzeugen. Ich habe durch Ankratzen der Form III mit einer völlig reinen, frisch ausgezogenen Glaskapillare stets die Form II erhalten. Es dürfte dieses fast der einzige sicher festgestellte Fall sein, in dem eine mechanische Wirkung die Bildung einer stabileren Phase auslöst. Die Form IV ist auch bei meinen Untersuchungen nicht festgestellt worden.

Die Schmelzpunkte der vier Formen sind:

I	II	III	IV	
61·18°	56·01°	50·05°	43·75°	Nach *Pickering.*
62	—	52	—	„ *Tollens.*
63	—	52	—	„ *Tanatar.*
61·5	55	50	—	„ *Miers* u. *Isaak.*

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 2069 (1910).
[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 664 (1895).
[3]) H. A. Miers und Miers u. F. Isaak. Proc. Roy. Soc. **82**, 184 (1909).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 665 1884.
[5]) Mol.-Phys. **1**, 198 (1888).
[6]) Jahrb. d. russ. chem. Ges. **24**, 694 (1892).
[7]) Loc. cit. S. 47.

Mein Präparat zeigte bei eingesenktem Thermometer die Schmelzpunkte (nach dem Umkristallisieren) 61·30, 56·18, 50·20°.

Spontanes Kristallisationsvermögen. Dieses erreicht schon bei geringerer Unterkühlung merkliche Werte, wodurch die Unterkühlung der Chloressigsäure, da ihre K. G. sehr gross ist, nur in beschränktem Masse möglich ist. Das spontane Umwandlungsvermögen wird auch schon bei geringerer Unterkühlung merklich und erreicht bei Zimmertemperatur so grosse Werte, dass man bei der Bestimmung der U. G. bei 20° und tiefern Temperaturen oft durch spontane Bildung stabiler Kerne gestört wird. Wenn man die Form III auf etwa 10° abkühlt, so geht sie gewöhnlich in die Form II über, seltener in die stabile Form. Nur in ganz wenigen Fällen hielt sie sich bei 10° mehrere Minuten. Kühlt man Form III auf — 20° oder noch tieferen Temperaturen ab, so hat man mit Sicherheit eine fast momentane Umwandlung in die stabilste Form zu erwarten. Auch II geht bei dieser Temperatur sofort in I über, und zwar ist die Kernzahl bei — 20° recht gross. Es bildeten sich einige Sekunden nach dem Eintauchen des 10 cm langen und 0·3 ccm Substanz enthaltenden Röhrchens etwa 30 Kerne, die schnell ineinander wachsen.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit. Die geringe Unterkühlbarkeit erlaubt, nur ein kurzes Stück des aufsteigenden Astes der K. G. zu verfolgen (Tabelle 21 und Diagramm Fig. 4).

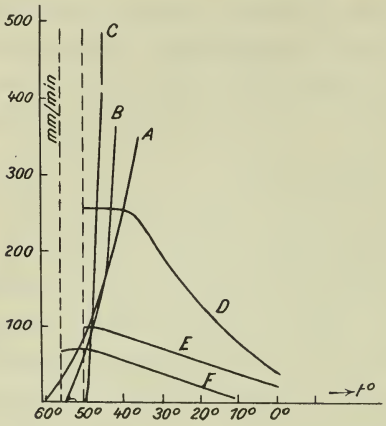
Tabelle 21.

Kristallisationsgeschwindigkeiten von drei Formen der Monochloressigsäure.

t	Form I (Schmp. 61·3°) K. G. mm/Min.	Form II (Schmp. 56·2°) K. G. mm/Min.	Form III (Schmp. 50·2°) K. G. mm/Min.
49°	100	—	0·1
45	—	400	—
40	350	750	—
37·5	500	—	1100
30	—	—	(1350)

Der letzte eingeklammerte Wert der K. G. der Form III bezieht sich auf einen Versuch, bei dem die Schmelze die Versuchstemperatur von 30° vielleicht noch nicht ganz angenommen hatte. Die Umwandlungsgeschwindigkeit, mit der die stabilere in die instabilere wächst, lässt sich bei den Formen II und III bis 35° gut verfolgen. Oberhalb 35°, besonders in der Nähe des Schmelzpunkts, wird die fortschreitende Grenze mehr und mehr undeutlich. Besonders ist die Umwandlung II → I schlecht sichtbar, wenn Form II ihrerseits durch Umwandlung

von III gebildet ist, weil dann die Form II schon trübe ist. Erzeugt man dagegen die Form II durch Animpfen der Schmelze, so ist die Umwandlung II in I sehr viel besser sichtbar.



A: K. G. der stabilen Form I,
B: K. G. der instabilen Form II,
C: K. G. „ „ „ III.
D: U. G. der Form III und I,
E: U. G. „ „ III „ II,
F: U. G. „ „ II „ I.

Fig. 4.

Tabelle 22.

Umwandlungsgeschwindigkeiten von zwei instabilen Formen der Monochloressigsäure in die stabilern Formen.

	Umwandlung III → II	Umwandlung II → I	Umwandlung III → I
t	U. G. mm/Min.	U. G. mm/Min.	U. G mm/Min.
13	35·75 ± 0·62	11·2 ± 0·3	102·99 ± 1·24
18	50·15 ± 1·93	—	125·05 ± 6·72
20	—	18·0 ± 1·0	—
24	—	25·3 ± 2·6	—
30	71·25 ± 2·74	—	200·0 ± 1·20
32	71·50 ± 0·25	—	—
35	71·62 ± 5·87	42·7 ± 2·1	219·1 ± 4·06
36	70·52 ± 6·02	—	—
42	75·61 ± 2·30	50·0 ± 1·2	—
44	61·23	—	—
45	57·60 ± 5·6	56·9 ± 0·7	—
47	—	57·2 ± 1·0	244 ± 5
49	21·7 ± 10·8	—	231·6 ± 6·7
50	15·3 ± 4·3	55·8 ± 2·2	215 ± 10·3
52	—	50·2 ± 3·6	—
54	—	47·6 ± 8·2	—
55	—	31·4 ± 8·6	—
56	—	12·3 ± 8·0	—

Volumendifferenzen. Die Messungen der Werte nach der Tammannschen Methode lieferten gut übereinstimmende Werte, wie Tabelle 23 zeigt:

Tabelle 23.

Volumenänderung bei der Kristallisation der

Form I	Form II	Form III
0·09181	0·07992	0·07304
0·09310	0·07903	0·07312
0·09198	0·08001	0·07311
Mittel: 0·09233	0·07965	0·07309
± 0·00070	± 0·00042	± 0·00003

$\Delta v' - \Delta v = 0{\cdot}01168.$ $\Delta v'' - \Delta v' = 0{\cdot}00656.$

Tabelle 24.

Volumen der flüssigen Monochloressigsäure.

t	v
80·0°	0·7393
72·0	0·7337
69·0	0·7317
65·0	3·7291
52·5	0·7202

$\frac{dv}{dt} = 0{\cdot}000\,694\,55$

Schmelzwärmen. Von Pickering ist bereits die Schmelzwärme und die spezifische Wärme der stabilen Form bestimmt, die einer instabilen Form gleichfalls, jedoch nicht mit Sicherheit. Die Umwandlungswärme der Form III in die Form I ist von Tanatar zu 6·943 kal. bestimmt. Meine Messungen, die teils bei 18, teils bei 35 und 55° ausgeführt worden sind, sind in Tabelle 25 mitgeteilt.

Tabelle 25.

Kristallisations- und Umwandlungswärmen der Monochloressigsäure.

t	g	W	Δt	r_p	Mittel t	Mittel r_p
			Kristallisation der stabilen Form I.			
55·2°	0·0713	28·840	0·097	39·9	(55·2°	39·9 kal.)
35·4	0·0897	22·603	0·151	38·0		
35·6	0·0563	22·603	0·097	38·8		
36·0	0·1301	22·603	0·222	38·5		
35·8	0·1301	22·603	0·223	38·6	35·5	38·5 kal.
			Kristallisation der instabilen Form II.			
35·4°	0·0897	22·603	0·137	33·5		
35·4	0·0568	22·603	0·095	34·2	35·4	33·8 kal.
			Kristallisation der instabilen Form III.			
35·2°	0·0897	22·603	0·127	32·0		
35·6	0·0563	22·603	0·081	32·6		
35·3	0·0897	22·603	0·130	32·7	35·4	32·4 kal.
			Umwandlung der Form II in die Form I.			
18·0°	0·1566	16·554	0·045	4·8		
18·2	0·1566	16·554	0·049	5·2		
18·9	0·1798	16·554	0·056	5·2		
18·7	0·3102	16·554	0·094	5·0	18·4	5·1 kal.
35·2	0·3102	16·554	0·088	4·7		
35·3	0·1509	16·554	0·050	5·2		
35·2	0·1509	16·554	0·053	5·5	35·2	5·1 kal.

Tabelle 25 (Fortsetzung).

t	g	W	Δt	r_p	t	Mittel r_p
		Umwandlung der Form III in die Form II.				
16·8°	0·1566	16·554	0·019	2·0		
18·0	0·3102	16·554	0·034	1·8	17·6	1·9 kal.
35·5	0·3102	16·593	0·047	2·5		
35·5	0·1566	16·593	0·015	1·6	35·5	2·0 kal.
		Umwandlung der Form III in die Form I.				
18·2	0·1566	17·022	0·064	7·0		
18·5	0·3102	17·022	0·124	6·8	18·3	6·9 kal.
35·7	0·1798	17·022	0·080	7·6	(35·3	7·6 kal.)

Nach Pickering ist r_p (die Schmelzwärme) $= 41{\cdot}217$, $\frac{dr_p}{dt} = c_{\text{flüss.}} - c_{\text{krist.}} = 0{\cdot}0633$. Die Kristallisationswärme der stabilen Form würde danach bei 35° 39·39 betragen. Meine Messung weicht also um 1·1 kal. davon ab. Die Differenz der von Pickering bestimmten Schmelzwärmen der Form I und II hat den Wert 5·7 kal. Sie befindet sich also mit den direkt gemessenen Umwandlungswärmen der Tabelle 25 in hinreichender Übereinstimmung. Dasselbe gilt für die von Tanatar gemessene Differenz der Lösungswärmen der Form I und III, die oben mitgeteilt ist. Extrapoliert man sodann aus den Werten der Tabelle 25 die Schmelzwärmen der drei Formen, so erhält man, wenn man die Kristallisationswärme der stabilen Form und die Umwandlungswärmen der instabilen Form zugrunde legt: $r_p = 40{\cdot}7$ kal., $r_p' = 35{\cdot}2$ kal. und $r_p'' = 31{\cdot}5$ kal.

In Tabelle 26 findet man die Beobachtungen der molekularen Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 26.

Monochloressigsäure.		**Oberflächenspannung.**		$\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$	$\gamma (Mv)^{2/3}$	$\frac{\Delta\gamma (Mv)^{2/3}}{\Delta T}$
$t°$	h	v	γ			
47·5°	5·320	0·7167	34·618		575·19	
				0·169		2·442
56·8	5·125	0·7232	33·050		552·46	
				0·146		2·101
66·0	4·960	0·7295	31·709		533·13	
				0·151		2·05
67·5	4·935	0·7311	31·482		530·05	
				0·113		1·60
82·5	4·731	0·7409	29·782		505·92	
				0·0964		1·002
89·0	4·660	0·7460	29·135		498·33	

Radius der Kapillare: 0·09500 mm.

Der Eötvössche Koeffizient $k = \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$ ist von der Temperatur

abhängig, und zwar ist $\frac{dk}{dt} = \frac{d^2\gamma(Mr)^{2/3}}{dt^2} = 0{\cdot}034$. Es ist die Flüssigkeit also sicher associiert.

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$.

Über die Hydrate des Natriumthiosulfats und ihre gesättigten Lösungen liegt eine ausführliche Untersuchung von S. W. Young, J. P. Mitchell und W. E. Burke vor[1]). Unter den von ihnen nachgewiesenen 12 Hydraten des Natriumthiosulfats befinden sich zwei mit fünf Molekülen Wasser: Das gewöhnliche stabile vom Schmelzpunkt 48° und ein instabiles vom Schmelzpunkt 33°, das zuerst von Parmentier und Amat[2]) gefunden worden ist. Ein zeitweilig ebenfalls als Pentahydrat angesprochenes Natriumthiosulfat[3]) ist nach Young und Burke ein Hexahydrat. Es ist beim Natriumthiosulfat zu beachten, dass der Übergang fest-flüssig, kein eigentliches Schmelzen ist, sondern ein Zerfall in gesättigte Lösung und in Monohydrat. Dies ist aus den Löslichkeitsbestimmungen von Young und Burke zu entnehmen, in deren Diagramm die Verbindung $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$ einem verdeckten Maximum entspricht[4]). Dies Verhalten des Natriumthiosulfats stört aber bei den Bestimmungen des spontanen Kristallisationsvermögen und der K. G. nicht, weil die Menge des Monohydrats, die sich beim Schmelzen des Pentahydrats bildet, sehr gering ist, und sich diese geringe Menge leicht in der Schmelze löst, wenn man wenige Grade über dem Schmelzpunkt erhitzt. Man kann also, obwohl eigentlich das Pentahydrat nicht zu einer homogenen Schmelze bei seinem Schmelzpunkt schmilzt, doch leicht eine Schmelze von der Zusammensetzung des Pentahydrats erhalten.

Diese Schmelze lässt sich bekanntlich sehr gut unterkühlen; man kann sie bei Zimmertemperatur wochenlang aufbewahren. Erst bei grössern Unterkühlungen im Kältegemisch tritt spontan Kristallisation ein, und zwar treten bei — 20° regelmässig instabile Kerne auf, während bei noch stärkerer Unterkühlung bei — 40° neben der instabilen auch die Kerne der stabilen Form entstehen (Tabelle 27, S. 28).

Tabelle 27 zeigt die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Temperatur. Die Kerne sind bei 25° entwickelt;

[1]) S. W. Young und J. P. Mitchell, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1391 (1904) und S. W. Young und W. E. Burke, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1413; **28**, 315 bis 347 (1906).

[2]) Compt. rend. **98**, 735 (1884).

[3]) Young und Mitchell, loc. cit. — Leenhardt, Thèses, Paris 1908.

[4]) Young und Mitchell, loc. cit. — Vgl. auch Küster und Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 401 (1899).

Tabelle 27.

Spontanes Kristallisationsvermögen von $Na_2S_2O_3.5H_2O$.

t^0	Käufl. Präparat instabil	Käufl. Präparat stabil	Umkristallisiertes Präparat instabil	Umkristallisiertes Präparat stabil
bis — 10°	0	0	2	0
— 20	1	0	5	0
— 30	3	0	12	1
— 40	5	1	20	5
— 50	3	1	20	10
— 60	0	1	10	15
— 70	0	0	0	10
— 80	0	0	0	0

entwickelt man nicht, so bleiben die Kerne bei — 40° wegen der kleinen K. G. noch nach Minuten unsichtbar. Bei — 80° ist das Hydrat ein gut haltbares Glas. Es tritt in 15 Minuten keine Entglasung ein. Man kann also die instabile Form durch Abkühlen der Schmelze auf — 20° im Kochsalz-Schneegemisch erhalten. Die K. G. beträgt hier 110 mm/Min., so dass die im U-Rohr befindliche Schmelze meistens von einem Kern aus senkrecht zur Achse des Kristallfadens ohne Risse kristallisierte.

Eine besonders hohe Erhitzung der Schmelze (80°), wie Young und Mitchell angeben, ist für die Bildung der instabilen Form nicht notwendig. Wenn man, wie bei meinen Untersuchungen, gezwungen ist, in nicht zugeschmolzenen Gefässen zu arbeiten, ist eine solche Erhitzung sogar schädlich, da hierbei Wasser verdampft; die Schmelze wird dabei trübe. Es wurde daher das Hydrat immer möglichst schnell geschmolzen, und zwar durch Eintauchen des Gefässes, das die Substanz enthielt, in ein Bad von etwa 60°.

Die spontane Umwandlung der instabilen in die stabile Form ist vom Schmelzpunkt bis zu Unterkühlungen auf — 20° praktisch gleich Null. Erst im Äther-Kohlensäurebade bei — 40° wurde spontane Umwandlung bemerkt. Wegen der sehr kleinen Kernzahl ist sie jedoch vielen Zufälligkeiten ausgesetzt, so dass die instabile Form auch oft noch bei tieferer Temperatur lange haltbar ist.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit. Von Leenhardt[1]) ist die K. G. der stabilen Form sorgfältig gemessen worden. Er fand an Stelle eines Gebiets konstanter K. G. ein sehr flaches Maximum, dessen Maximalpunkt bei etwa — 2° zu liegen scheint. In den Tabellen 28 und 29 habe ich die Kristallisationsgeschwindigkeiten für

[1]) Recherches expérimentales sur la vitesse de cristallisation des sels hydratés. Thèses. Paris 1908.

zwei Präparate, ein gewöhnliches käufliches und ein besonders sorgfältig umkristallisiertes Präparat von Merck mitgeteilt.

Tabelle 28.

Kristallisationsgeschwindigkeit der stabilen Form.

t^0	Käuflich K.G. in mm/Min.	Umkristallisiert K.G. in mm/Min.
20°	50·4 ± 0·1	50·6 ± 0·2
15	82·3 ± 0·3	98·2 ± 0·2
12·5	91·1 ± 0·2	104·2 ± 0·1
10	96·2 ± 0·3	108·6 ± 0·1
5	96·2 ± 0·5	113·5 ± 0·2
0	96·3 ± 0·3	115·0 ± 0·1
— 5	96·2 ± 0·1	116·5 ± 0·1
— 10	96.2 ± 0·1	116·1 ± 0·3
— 15	96·2 ± 0·1	114·0 ± 0·8
— 20	96·2 ± 0·1	107·8 ± 2·0
— 30	50 ± 8·0	—

Tabelle 29.

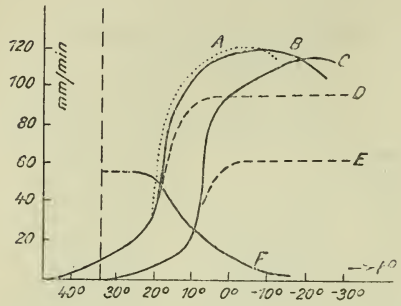
Kristallisationsgeschwindigkeit der instabilen Form.

t^0	Käuflich K.G. in mm/Min.	Umkristallisiert K.G. in mm/Min.
20°	—	5·1 ± 0·6
13·5	—	10·4 ± 0·3
10	58·2 ± 0·5	65·2 ± 0·2
5	60·0 ± 0·3	83·2 ± 0·2
0	60·0 ± 0·1	96·1 ± 0·2
— 5	60·0 ± 0·3	103·4 ± 0·2
— 10	60·0 ± 0·2	110·3 ± 0·3
— 15	60·0 ± 0·3	111·0 ± 0·3
— 20	60·0 ± 0·3	111·5 ± 0·3
— 30	—	111·2 ± 0·1
— 35	—	110·0 ± 0·8

Auch aus meinen Messungen geht hervor, dass die Temperaturabhängigkeit der K. G. des Pentahydrats eine abnorme ist, nämlich dass dieselbe bei stärkerer Unterkühlung nicht unabhängig von der Unterkühlung wird. Ferner habe ich für die instabile Form ebenfalls eine abnorme Abhängigkeit der K. G. von der Unterkühlung festgestellt; ein flaches Maximum liegt hier bei — 17°. In beiden Fällen wird durch Beimengungen ein von der Unterkühlung unabhängiger Wert der maximalen K. G. herbeigeführt. Nach G. Tammann ist die abnorme Abhängigkeit der K. G. darauf zurückzuführen, dass sich in der Schmelze an der Kristallisationsgrenze nicht sofort die Molekularkonzentration, die für die Schmelze selbst charakteristisch ist, herstellt. Aus dieser Auffassung folgt, dass, wenn die K. G. einer der beiden Formen eine abnorme Abhängigkeit zeigt, diese Abnormität auch bei der K. G. der andern Form auftreten muss, und wenn durch katalytisch wirkende Zusätze die abnorme Temperaturabhängigkeit für eine Form fortgeschafft wird, sie auch für die andere Form durch dieselben Zusätze fortgeschafft werden muss. Dieser Forderung entspricht in der Tat die Erfahrung.

Es ist auffallend (vgl. Diagrammfigur 5), wie stark die K. G. der instabilen Form von den Beimengungen, die in dem gewöhnlichen Präparat des Handels enthalten sind, herabgedrückt wird. Während bei ihren maximalen Werten sich die Kristallisationsgeschwindigkeiten der beiden Formen des umkristallisierten Präparats nur um 5 mm/Min. unter-

scheiden, ist die Differenz zwischen den Kristallisationsgeschwindigkeiten der stabilen und instabilen Form des gewöhnlichen käuflichen Salzes 36·2 mm/Min.; es beträgt die Erniedrigung der K. G. der stabilen Form



A: K. G. der stabilen Form nach Leonhardt,
B: K. G. der stabilen Form des umkristallisierten Präparats,
C: K. G. der instabilen Form des umkristallisierten Präparats,
D: K. G. der stabilen Form des käuflichen Präparats,
E: K. G. der instabilen Form des käuflichen Präparats,
F: U. G.

Fig. 5.

17%, die der instabilen Form hingegen 45%. Die im Diagramm, Fig. 5, gestrichelte Linie *A* entspricht den von Leenhardt gefundenen Werten und zeigt, dass das von mir verwendete reine Präparat nur äusserst wenig Beimengungen enthalten konnte.

Tabelle 30.

Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form des $Na_2S_2O_3.5H_2O$ in die stabile.

$t°$	K. G. in mm/Min.	$t°$	K. G. in mm/Min.
−10°	2·0 ± 0·1	23·5°	48·5
+ 2	10·5 ± 0·3	26·0	52·0 ± 0·2
+ 10	25·1 ± 0·5	30·0	51·0 ± 1
+ 14	30·5 ± 2·5	31·0	46·8 ± 4·5
+ 17·5	41·5 ± 1·4	32·0	45 ± 5
+ 20	48·9 ± 1·5	32·5	35 ± 9
+ 22·5	51·0	33·0	30 ± 15

In Tabelle 30 ist die Umwandlungsgeschwindigkeit des instabilen in das stabile Natriumthiosulfat in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die ihr entsprechende Kurve *F* im Diagramm, Fig. 5, zeigt einen normalen Verlauf. Nach einem Temperaturintervall von 3° — vom Schmelzpunkt der instabilen Form an gerechnet —, in welchem die beobachteten Werte stark voneinander abweichen, folgt ein Temperaturintervall von 7·5°, in dem sie einen ziemlich konstanten Wert von 50 mm/Min. beibehält. Darauf fällt sie mit abnehmender Temperatur, wie es stets der Fall ist, zu kleinern Werten ab.

Es ist nur die U. G. des umkristallisierten Präparats über das ganze Temperaturgebiet verfolgt worden. Für einige Temperaturen wurde auch

die U. G. des Handelspräparats gemessen und mit der des ersten Präparats übereinstimmend gefunden. Hieraus ist zu schliessen, dass die Beimengungen in dem nicht umkristallisierten Präparate bei der Kristallisation in die Kristalle nicht eingehen.

Volumendifferenzen. Die Änderungen des Volumens beim Übergang der Phasen stabil-instabil-flüssig sind dilatometrisch von H. W. Dawson und C. G. Jackson gemessen[1]). Obwohl sie nur für 20° die spezifischen Volumina angaben und in einem Diagramm den Gang des Dilatometers darstellten, ohne die Menge des verwendeten Salzes noch eine Eichung ihrer Skala in Kubikzentimeter anzugeben, kann man daraus die Volumenisobaren beider Formen berechnen. Wenn x die Menge des im Dilatometer befindlichen Salzes ist, und ein Teilstrich der Skala y ccm bedeutet, so ist für eine bestimmte Temperatur die Volumenänderung bei der Kristallisation $v_{\text{flüssig}} - v_{\text{krist.}} = \frac{y}{x} \cdot a$, wo a die aus dem Diagramm abgelesene Anzahl der Teilstriche bedeutet, um die sich das Volumen bei der Kristallisation der x Gramm geändert hat. Ich habe daher die Wärmeausdehnung der Schmelze bestimmt, daraus mit Hilfe des aus dem Diagramm abgelesenen Wertes von a für 20 und 33° und der für 20° von den Verfassern angegebenen Volumendifferenz zwischen unterkühlter Schmelze und instabiler Form den Δv-Wert bei der Kristallisation von 1 g der instabilen Form ausgerechnet. Zur Prüfung, mit welcher Genauigkeit die Ablesung des Diagramms erfolgt war, habe ich sodann aus dem nunmehr bekannten Wert $\frac{x}{y}$, dem Volumen der Schmelze bei 20°, und dem aus dem Diagramm für 20° für die stabile Form abgelesenen Wert a das Volumen der stabilen Form bei 20° bestimmt und den von Dawson und Jackson angegebenen Wert gefunden. Die Ablesungen des Diagramms sind also recht genau. Die so berechneten Volumenänderungen beim Schmelzen der stabilen, bzw. instabilen Form, sowie die Wärmeausdehnung derselben sind:

Stabile Form (Schmelzp. 48°): $\Delta v = 0{\cdot}0331 \quad \frac{dv_3}{dt} = 0{\cdot}000020,$

instabile Form (Schmelzp. 33°): $\Delta v' = 0{\cdot}0115 \quad \left(\frac{dv_3}{dt}\right)' = 0{\cdot}0000967.$

Den Wärmeausdehnungskoeffizient der Schmelze bestimmte ich zu $\frac{dv_2}{dt} = 0{\cdot}0002567$. Aus diesen Werten folgt für $t = -188°$ für die

[1]) Proc. Chem. Soc. **23**, 75 (1907); Journ. Chem. Soc. **91**, 552 (1907).

stabile Form ein Volumen 0·5672, während 0·5670 von Dewar[1]) beobachtet ist. Prüft man mittels dieser hiernach offenbar zuverlässigen Werte der Wärmeausdehnung und Volumänderung beim Schmelzen die von G. Tammann aufgestellte Beziehung $\Delta v = T^0\left(\frac{dv_2}{dt} - \frac{dv_3}{dt}\right)$, die in vielen Fällen zutrifft, in einzelnen aber nicht, so finden wir, dass in diesem Fall die Gleichung für beide Formen nicht erfüllt ist. Die Schnittpunkte der Volumenisobaren, der Flüssigkeit, mit der der stabilen oder instabilen Kristallart sollten bei $T = 0$ liegen, während sich für die Schnittpunkte der Isobaren dieser drei Phasen folgende absolute Temperaturen ergeben: flüssig-instabil 219°, flüssig-stabil 181°, instabil-stabil 125·5°. Nach einer Bemerkung von G. Tammann ist es auch nicht wahrscheinlich, dass für die Salzhydrate jene Gleichung gilt, da die Gleichung für das sich so abnorm verhaltende Wasser auch nicht gilt[2]).

Schmelzwärmen. Da sich Natriumthiosulfat sehr gut unterkühlen lässt, so konnten bei verschiedenen Temperaturen Messungen der Kristallisationswärme und Umwandlungswärme vorgenommen und daraus

Tabelle 31.

Kristallisation und Umwandlungswärmen des $Na_2S_2O_3.5H_2O$.

t^0	g	w	Δt	r_p	Mittel t^0	Mittel r_p
			Kristallisation der stabilen Form.			
+ 5·0°	0.1391	15·005	0·336	36·21		
+ 5·1	0·2514	15·005	0·616	37·79	5·0°	36·5 kal.
17·2	0·5950	15·005	1·491	37·60		
17·3	0·6084	15·005	1·503	37·05		
17·3	0·5946	15·005	1·512	38·13	17·2	37·6 „
23·3	0·5950	15·005	1·510	38·08		
23·4	0·6084	15·005	1·641	40·47		
23·4	0·5964	15·005	1·502	37·90	23·4	38·7 „
			Kristallisation der instabilen Form.			
17·5	0·5946	15·005	1·288	32·46		
17·5	0·5946	15·005	1·279	32·29	17·5	32·4 „
			Umwandlung der instabilen Form in die stabile.			
14·0	0·6023	16·700	0 134	3·697		
14·1	1·7555	16·700	0·385	3·662	14·0	3·68 „
17·5	0·6023	15·005	0·154	3·710		
17·2	0·6023	15·005	0·157	3·780	17,4	3·75 „
22·3	0·6023	16·700	0·141	3·790		
22·2	0·3141	16·700	0·072	3·840	22·2	3·82 „

[1]) Chem. News **91**, 216 (1905).

[2]) Vgl. Krist. u. Schmelzen, S. 45.

die Kristallisationswärmen für den Schmelzpunkt extrapoliert werden (Tabelle 31).

Subtrahiert man die Umwandlungswärmen, die für die Temperaturen 14·0, 17·4 und 22·2° direkt gemessen sind, von den für diese Temperaturen auch direkt gemessenen, bzw. aus den Messungen interpolierten Kristallisationswärmen der stabilen Form, so erhält man die Kristallisationswärmen der instabilen Form, und zwar sind diese bei 14·0° 33·7 kal., bei 17·5° 34·0 kal. und bei 22·2° 34·4 kal. Die direkt nur für $t = 17{\cdot}5°$ bestimmte Kristallisationswärme der instabilen Form ist also zu klein ausgefallen. Für die Schmelzwärme der instabilen Form gibt die Extrapolation unter Annahme der aus den Umwandlungswärmen und den Kristallisationswärmen der stabilen Form berechneten Kristallisationswärmen den Wert 35·25, für die stabile Form den Wert 40·8 kal.[1]).

α-β-Dibrompropionsäure.

Die beiden Schmelzpunkte dieses Stoffs sind zuerst von Linnemann und Penl[2]) bemerkt worden. Ihre kristallographischen Angaben über die Säure stimmten nicht mit denen von Tollens und Münder[3]), die den Stoff schon früher dargestellt hatten, überein. Eine Diskussion hierüber endete mit der Feststellung der Dimorphie der Dibrompropionsäure durch Tollens[4]), der die Schmelzpunkte 64° für die stabile Form und 51° für die instabile Form bestimmte. Die letztere erhielt er nur nach höherem Erhitzen der Schmelze.

Spontanes Kristallisationsvermögen. Die grosse Stabilität der instabilen Form ist von verschiedenen Beobachtern häufig hervorgehoben; man kann nach ihnen durch langsame Erwärmung ein zweimaliges Schmelzen hervorrufen, wenn oberhalb 51° die stabile Form spontan aus der Schmelze kristallisiert, oder ein in der instabilen Kristallmasse entstandener kleiner Kern der stabilen Form oberhalb 51° in der Schmelze weiter wächst. Tabelle 32 gibt die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens, sowie des spontanen Umwandlungsvermögens von der Temperatur wieder.

---

[1]) Die Differenz der von Parmentier und Amat (loc. cit.) gemessenen Lösungswärmen beider Formen ist = 9·6 kal. pro 1 g, also bedeutend grösser als die von mir gemessene Umwandlungswärme. Die Schmelzwärme der stabilen Form beträgt nach Trentinaglia (Wiener Akad. Sitzungsber. 77, Abt. 2, 1878) nur 37·6 kal. pro 1 g.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1099 (1875).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 806 (1871).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1547 (1875).

Tabelle 32.

α-β-Dibrompropionsäure.

t^0	Spontanes Kristallisationsvermögen Expositionszeit				Spontanes Umwandlungsvermögen Expositionszeit
	5 Sek.	10 Sek.	30 Sek.	60 Sek.	60 Sek.
20°	3 (instabil)	10 (instabil)	20—25 (instabil)	50 (instabil)	0
0	40 „	ca. 100 „	zu gross	zu gross	0
— 10	ca. 100 „	zu gross	„	„	0
— 25	„ 100 „	„	„	„	0
— 40	40—50 „	ca. 150 (instabil)	„	„	1
— 50	10—15 „	50 (instabil)	„	„	1
— 60	1— 5 „	10—15 instabile + 4 oder 5 stabile	50 instabile + 10 stabile	„	2
— 75	0 „	0	0	3 stabile + 2 instabile	2

Es ist zu bemerken, dass die Schmelze bei längerem höhern Erhitzen sich bräunt. Diese Zersetzung machte sich bei meinen Bestimmungen des spontanen Kristallisationsvermögens bedeutend früher geltend, als der Eintritt einer gelblichen Färbung der Schmelze bemerkt werden konnte. Ich habe daher die Schmelze nie höher als auf 65° erhitzt, und eine und dieselbe Menge nie mehr als fünfmal aufgeschmolzen. Nach längerer Erhitzung auf 80° entstand bei 20° im Verlauf einer Viertelstunde in demselben Präparat in dem unter denselben Bedingungen nach einmaligem vorsichtigen Aufschmelzen in 10 Sekunden etwa 10 Kerne entstanden waren, kein Kern mehr. Die Anzahl der instabilen Kerne überwiegt die der stabilen bei weitem, und da ihre Anzahl eine grosse ist, so kristallisiert bei der Entwicklung die Schmelze in kurzer Zeit, so dass man in diesem Gebiet die Zahl der stabilen Kerne nicht bestimmen konnte. Erst bei grösserer Unterkühlung, — 60°, wo die Anzahl der instabilen Kerne abnimmt, und auch die K. G. sehr klein geworden ist, treten auch stabile Kerne auf, und es beginnt nun die Zahl der stabilen Kerne merklich zu werden. Das spontane Umwandlungsvermögen ist in diesem Temperaturbereich noch nicht so gross wie das spontane Kristallisationsvermögen der stabilen Form. Daher ist anzunehmen, dass die als Kristallisationsvermögen der stabilen Form angegebenen Werte auch tatsächlich für die spontane Bildung der stabilen Form aus der Schmelze charakteristisch sind und nicht etwa während der Expositionszeit durch Umwandlung der instabilen Form entstandenen Kernen entsprechen. Da die K. G. klein ist, wurden die Kerne bei 30 bis 35°, wo die spontane Bildung von Kernen noch nicht stört, entwickelt, und

sodann auf 55° gebracht; hier schmolzen die instabilen fort, während die stabilen langsam weiterwuchsen und gezählt wurden.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten. Die K. G. der beiden Formen betragen im Maximum etwa 4 mm. Infolge der Kleinheit der K. G. findet man kein Gebiet, in dem sie von der Unterkühlung unabhängig sind. Sowohl die K. G. der stabilen Form wie die der instabilen Form zeigen bei etwa 30° ein scharfes Maximum, von wo aus sie zunächst langsam, bei grösserer Unterkühlung, (etwa 0°) schneller abfallen, und zwar tritt dieser stärkere Abfall der Kurve bei der instabilen Form bei höherer Temperatur ein, wie bei der stabilen. Dem entspricht es, dass die Kristallisationswärme der stabilen Form grösser ist als die der instabilen. Tabelle 33 und Diagramm Fig. 6 geben die Resultate meiner Messungen.

Tabelle 33.

Kristallisationsgeschwindigkeit.

$t°$	Stabile Form mm/Min.	Instabile Form mm/Min.	$t°$	Stabile Form mm/Min.	Instabile Form mm/Min.
50·8	0·2	—	28·0	3·52 ± 0·04	4·27 ± 0·12
48·0	0·3	—	25·5	3·23 ± 0·03	4·00 ± 0·04
41·1	1·26 ± 0·02	—	15·0	3·00 ± 0·1	3·37 + 0·3
34·5	2·42 ± 0 07	3·00 ± 0·10	6·0	—	3·00 ± 1·0
30·7	2·40 ± 0.1	3·67 ± 0·07	3·0	—	2·00 ± 0·2
			2·5	2·8 ± 0·3	—

Die Umandlungsgeschwindigkeit ist bei allen Temperaturen kleiner als 1 mm/Min. Sie zeigt, wie man aus Tabelle 34 und Diagramm Fig. 6 ersieht, den gewöhnlichen Verlauf.

Tabelle 34.

Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen in die stabile Form.

$t°$	mm/Min.
47·0°	0·10 ± 0·10
46·0	0·25 ± 0·10
41·1	0·72 ± 0·04
34·5	0·82 ± 0·02
30 0	0·80 ± 0 02
28·0	0·56 ± 0·10

Volumendifferenzen. Meine Messungen für den Übergang der flüssigen Phase in die stabile oder instabile Form bei den zugehörigen Schmelzpunkten ergaben die Werte:

Für die stabile Form: $\Delta v = 0{\cdot}1014$
Für die instabile Form: $\Delta v' = 0{\cdot}0803$
} Differenz 0·0211 ccm pro 1 g.

Die Kristallisationswärmen sind bei 55° für die stabile Form 41·5 kal., bei 35° für die stabile Form 40·8 kal., bei 35° für die instabile Form 37·5 kal., so dass die Umwandlungswärme beim Schmelzpunkt der instabilen Form etwa 3—4 kal. betragen würde[1]). Die direkte Messung der Umwandlungswärmen ist, da die U. G. nur 1 mm/Min. beträgt, unterlassen.

Tabelle 35 gibt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur wieder.

Tabelle 35.

$t°$	h	v	γ	$\Delta\gamma$	$(Mv)^{2/3}\gamma$	$\Delta(Mv)^{2/3}\gamma$
50°	5·198	0·4648	86·524		196·02	
				7·844		16·95
60	4·757	0·4680	78·680		179·07	
				7·722		16·86
70	4·318	0·4711	70·958		162·21	
				7·639		16·84
80	3·878	0·4742	63·319		145·37	
				7·552		16·75
90	3·438	0·4774	55·767		128·62	

Radius der Kapillare = 0·157 60 mm.

$$k = \frac{d\gamma\,(Mv)^{2/3}}{dT} = 1{\cdot}685\,.$$

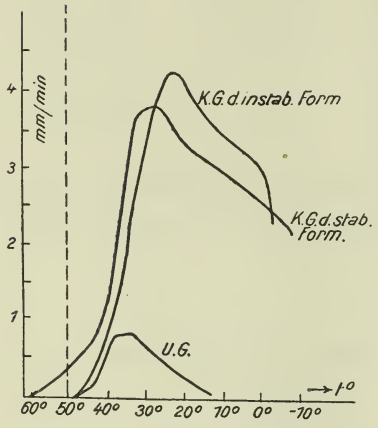


Fig. 6.

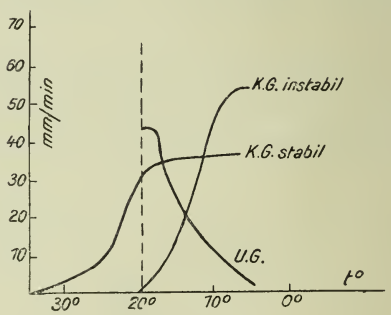


Fig. 7.

β-Amidokrotonsaures Äthyl.

R. Behrend[2]) hat, um die abweichenden Schmelzpunktsangaben verschiedener Autoren zu kontrollieren, diesen Stoff untersucht; das Resultat seiner Arbeit war die Feststellung der Dimorphie des Esters. Die stabile Form schmilzt bei 34°; bei Abkühlung der Schmelze unter 19° erhielt

[1]) Nach Tanatar [Journ. Phys. Chem. Russ. **24**, 618 (1892)] beträgt die Umwandlungswärme 2·05 bis 3·35 kal. pro 1 g.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 544 (1899).

er eine instabile Form, deren Umwandlung in die stabile Form nach ihm gut zu verfolgen ist. Knoevenagel[1]) wies nach, dass beide Formen identische Schmelzen liefern, und bestimmte den Schmelzpunkt der stabilen Form zu 34°, den der instabilen zu 23 bis 24°. Er beobachtete auch die spontane Umwandlung der instabilen in die stabile Form. Später haben Behrend, Meyer und Buchholz[2]) in einer gemeinsamen Arbeit die beiden Formen beschrieben — sie geben als Schmelzpunkte 33, bzw. 20° an — und besonders auch die Zunahme der U. G. mit steigender Temperatur, sowie auf das geringe spontane Umwandlungsvermögen hingewiesen. Beide Formen kristallisieren nach ihnen monoklin.

Die Schmelzpunkte meines aus Alkohol umkristallisierten Präparats waren 33·88° für die stabile und 19·98° für die instabile Form. Da die Depression des Schmelzpunkts durch Zusätze sehr gross ist, so können die verwandten Präparate nur geringe Beimengungen enthalten haben.

Spontanes Kristallisationsvermögen. Das spontane K. V. ist gering, doch hindert die Grö5se der K. G. die genaue Bestimmung der Kernzahl. Es scheint nur eine Art von Kernen, nämlich die der instabilen Form spontan aus der Schmelze zu entstehen. Die Kerne beider Formen wachsen bei sehr geringer Unterkühlung in einzelnen tafelförmigen Kristallen, bei grösserer Unterkühlung in Sphärolithenform. Das spontane Umwandlungsvermögen ist so gering, dass die Messungen und Beobachtungen an der instabilen Form dadurch selten gestört werden (Tabelle 36). Die stabilen Kerne, die sich in der instabilen Masse bildeten, wurden bei 22° gezählt, während die instabile Form schmolz.

Tabelle 36.

Spontanes Umwandlungsvermögen der instabilen in die stabile Form.

	Anzahl der in 0·8 ccm der instabilen Form entstandenen Kerne		
$t°$	Expositionszeit 10 Sek.	Expositionszeit 20 Sek.	Expositionszeit 60 Sek.
— 30°	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0
— 40	0 0 0	0 1 0	0 0 3 0
— 45	0 0 0	0 0 0	0 1 1 1
— 50	0 1 0	1 1 0	2 1 3 1
— 55	3 3 2	7 4 3	—
— 60	5 4 5	—	—
— 80	7 4 5	—	—

Es fällt auf, dass diese Kernzahlen nicht ganz proportional der Zeit wachsen, man muss aber bedenken, dass bei der geringen Zahl von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 852 (1899).

[2]) Lieb. Ann. **314**, 200 (1901); Zeitschr. f. Krist. **38**, 518.

Kernen, der Zufall noch eine grosse Rolle spielt. Man könnte die Abhängigkeit des spontanen Umwandlungsvermögens von der Zeit nur bei sehr viel grösserer Menge von Kernen feststellen. Das Maximum des spontanen Umwandlungsvermögens liegt unterhalb — 80°.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten. Tabelle 37 gibt die Resultate der Messungen der K. G. beider Formen wieder. Da bei der tiefsten erreichten Unterkühlung von 25° unter dem Schmelzpunkt der instabilen Form die spontane Bildung der instabilen Kerne für die Messungen schon hinderlich wurde, so kann eine Entscheidung, ob eine normale Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur vorliegt, nicht ganz sicher getroffen werden. Aus einzelnen bei grösserer Unterkühlung als oben angegeben zufällig erhaltenen Werten für die K. G. der stabilen Form kann man jedoch auf normale Temperaturabhängigkeit der K. G. schliessen. Nur ist es zweifelhaft, ob die Schmelze bei Messung der letzten Werte schon gänzlich die Expositionstemperatur von 9·0, bzw. 8·2° angenommen hatte. Die Werte sind daher in Tabelle 37 eingeklammert.

In Tabelle 38 ist die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur mitgeteilt. Die Umwandlung ist gut zu ver-

Tabelle 37.

K. G. des β-amidokrotonsaurem Äthyls.

Stabile Form (Schmelzp. 33·88)		Instabile Form (Schmelzp. 19·98)	
$t°$	K. G. in mm/Min.	$t°$	K. G. in mm/Min.
25·0°	7·0 ± 0·05	15·0°	16·1 ± 0·05
20·0	30·0 ± 0·05	14·2	22·6 ± 0.1
14·4	34·0 ± 0·9	10·8	44·0 ± 0·5
10·0	35·0 ± 0·3	7·5	58·0 ± 1·0
9·0	(35·1)		
8·2	(35·0)		

Tabelle 38.

Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen in die stabile Form.

$t°$	K. G. in mm/Min.	$t°$	K. G. in mm/Min.
10·5°	12·7 ± 0·2	19·9°	42·8
12·0	19·75 ± 0·25	19·9	41·3
15·0	24·2 ± 0·05	19·9	42·8
16·5	29·5 ± 0·5	19·9	40·0
17·8	33·6 ± 0·3	19·9	42·8
18·2	42·8 ± 0·1	19·9	42·8
18·5	42·8 ± 0·1	19·9	87·5
18·8	42·8 ± 0·1	19·9	30·0
19·2	42·8 ± 0·1		
19·8	42·8 ± 0·1		

folgen, da infolge der bei der Umwandlung stattfindenden Kontraktion, eine Trübung der durchscheinenden instabilen Kristalle eintritt, die nach der Umwandlung weiss erscheinen.

Um homogen und immer gleichartig gewachsene Kristalle der instabilen Form zu erhalten, liess ich die Schmelze in den U-Röhren bei 10—15° instabil auskristallisieren. Die Werte der U. G. stimmen daher gut überein. Erst bei einer Temperatur unmittelbar unter dem Schmelzpunkt der instabilen Form ergeben sich grössere Abweichungen. Die Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeit im Diagramm Fig. 7 zeichnet sich durch einen starken Anstieg mit zunehmender Temperatur aus. Aus Tabelle 38 ersieht man, dass nur ein recht kleines Temperaturgebiet von etwa 2° existiert, in dem die U. G. unabhängig von der Unterkühlung ist. Ferner sieht man, dass unmittelbar unter dem Schmelzpunkt die U. G. schon ihrem maximalen Wert nahekommmt. Die in der Tabelle 38 unter 19·9° aufgeführten nicht zu einem Mittelwert vereinigten einzelnen Messungen zeigen einige von dem konstanten Wert $42{\cdot}8 \pm 0{\cdot}1$ stark abweichende Werte. Diese grösseren Abweichungen traten immer dann auf, wenn der Kristallfaden der instabilen Form längs seiner Achse durch eine dünne Schicht von Schmelze unterbrochen war. In allen andern Fällen lieferte die Beobachtung bei 19·9°, also während der Kristallfaden vom Rande des Röhrchens her schmolz, den konstanten Wert $42{\cdot}8 \pm 0{\cdot}1$ mm/Min. Es steht diese Beobachtung mit der an den oben beschriebenen Stoffen gemachten Erfahrung ganz im Einklang.

Tabelle 39.

Volumenänderungen bei der Kristallisation der stabilen Form	der instabilen Form
Δv = 0·08257	$\Delta v'$ = 0·07998
0·08290	0·07986
0·08243	0·07949
0·08302	0·07975
Mittel 0·08273	Mittel 0·07977

Tabelle 40.

Volumenausdehnung des flüssigen amidokrotonsauren Äthyls.

$t°$	Volumen
11·5°	0·97175
24·2	0·97951
37·0	0·99230
49·8	1·00232
57·5	1·00865

$$\frac{dv_2}{dt} = 0{\cdot}000807.$$

Volumendifferenzen. Die Volumenänderung bei der Kristallisation sind nach Tammanns Methode bei 32 und 18° gemessen, das Volumen des flüssigen Esters mit der Mohrschen Wage.

Schmelzwärmen beider Formen. Die Bestimmung der Kristallisationswärmen beider Formen und der bei der Umwandlung der instabilen Form freiwerdenden Wärmemenge geschah bei 17°, also 17° unterhalb des Schmelzpunkts der stabilen und 3° unter dem der instabilen Form. Eine weitere Unterkühlung wäre im Interesse eines schnelleren Verlaufs der Kristallisation der instabilen Form wünschenswert gewesen, liess sich aber, weil das spontane Kristallisationsvermögen zu schnell anwuchs, nicht ausführen. Infolgedessen wurde der Temperaturanstieg bei der Kristallisation auf ein Zeitintervall von 6 Minuten hingezogen. Für die Messung der Umwandlungswärme ist die Temperatur 17° günstig, da die U. G. ihren maximalen Wert bei dieser Temperatur beinahe erreicht hat.

Tabelle 41.

Kristallisations- und Umwandlungswärmen des amidokrotonsauren Äthyls.

$t°$	g	w	ΔT	r_p	Mittel
		Kristallisationswärme der stabilen Form.			
17·0°	0·4508	17·05	0·833	32·34	
18·3	0·4508	16·72	0·814	30·16	
17·6	0·3101	17·50	0·527	29·74	
17·6	0·2101	17·50	0·537	30·30	für $t = 17·5°$
17·1	0·4508	17·50	0·790	30·67	30·65 kal.
		Umwandlungswärme beim Übergang instabil → stabil.			
17·5	0·3101	15·00	0·020	1·000	
17·4	1·1936	16·76	0·088	1·225	
17·2	2·0554	16·52	0·130	1·046	
12·0	2·0554	16 54	0 137	1·102	
12·0	2·0554	16·54	0·140	1.125	1·100 kal.
		Kristallisationswärme der instabilen Form.			
17·6	0·2715	16·50	0·487	29.60	für $t = 17·8°$
17·9	0·4508	16·75	0·780	28·98	29·29 kal.

Diese Messungen kontrollieren einander; das Mittel aus der Schmelzwärme der instabilen Form betrug 29·29 kal., während die Kristallisationswärme der instabilen Form, berechnet aus der Differenz der Kristallisationswärme der stabilen Form und der Umwandlungswärme, 29·55 beträgt. Der für die Schmelzwärme der instabilen Form direkt gefundene und der berechnete Wert unterscheiden sich also um 0·88 %. Um die Schmelzwärme der stabilen Form für den Schmelzpunkt selbst zu berechnen, müssten die spezifischen Wärmen bekannt sein; dies ist nicht

der Fall. Aus den von mir gefundenen Volumenänderungen beim Schmelzen $\Delta v = 0{\cdot}08273$ und der von Körber[1]) an demselben Präparat bestimmten Richtung der Schmelzkurve $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}01825$, kann man die Schmelzwärme für den Schmelzpunkt 35° berechnen. Sie ergibt sich zu 32·32 kal.; da sie zu 30·65 kal. bei 17·5° bestimmt worden ist, so folgt hieraus $\frac{dr_p}{dT} = c_{p\ \text{flüssig}} - c_{p\ \text{krist.}} = 0{\cdot}0954$ kal. pro 1°.

Die Richtung der Schmelzkurve der instabilen Form berechnet sich aus $\Delta v' = 0{\cdot}07977$ und $r_p = 29{\cdot}29$ kal. zu $\left(\frac{dT}{dp}\right)' = 0{\cdot}01848$, während Körber 0·01805 fand.

Oberflächenspannung. Aus Tabelle 42 geht hervor, dass in dem flüssigen Amidokrotonsäureäthyl vorwiegend eine Molekülart vorhanden ist.

Tabelle 42.

Amidokrotonsaures Äthyl. Oberflächenspannung.

$t°$	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\Delta\gamma(Mv)^{2/3}$
10°	0·97045	7·2190	38·518		968·38	
				1·151		23·75
20	0·97852	7·0615	37·367		944·63	
				1·147		23·71
30	0·98659	6·9030	36·230		920·92	
				1·117		23·58
40	0·99466	6·7445	35·113		897·34	
				1·101		23·42
50	1·00273	6·5860	34·012		873·92	
				1·082		23·52
60	1·01080	6·4275	32·928		850·40	

$r = 0{\cdot}12048$ mm.

Der Temperaturkoeffizient $k = \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dT}$ hat den Wert 2·260 und hängt linear von der Temperatur ab.

Erythrit.

Gelegentlich der Messung der K. G. dieses Stoffs hat Bogojawlenski[2]) eine zweite, bei grösserer Unterkühlung sich spontan aus der Schmelze bildende Form gefunden. Die Beobachtung der spontanen Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass alle sich spontan aus der Schmelze bildenden Kerne dieser instabilen Form angehören.

Erythrit lässt sich gut unterkühlen. Das spontane Kristallisationsvermögen hat sein Maximum zwischen 30 und 40°. Es beträgt 10 Kerne pro 1 Minute und pro Kubikzentimeter. Bei 0° bilden sich in der glasigen Masse im Laufe einiger Minuten wenige Kerne der instabilen Form, die langsam wachsen. Das spontane Umwandlungsvermögen ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 45 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 585 (1898).

ebenfalls sehr klein, sein Maximum liegt bei etwa 60°. Am leichtesten sieht man das Auftreten der stabilen Kerne in der instabilen Masse unter dem Polarisationsmikroskop, da im Schmelzröhrchen beide Formen wegen ihrer geringen Volumendifferenz schwer zu unterscheiden sind. Bei Abkühlung der instabilen Form auf Zimmertemperatur bemerkt man im Laufe mehrerer Stunden keine Kerne. Solche entstehen jedoch, und zwar ziemlich regelmässig, im Verlauf mehrerer Minuten, wenn man die instabile Form auf eine Temperatur von etwa 60° bringt. Da bei den Zahlen für das spontane Kristallisations- und Umwandlungsvermögen infolge seiner Kleinheit der Zufall eine grosse Rolle spielt, ist von der Angabe einzelner Messungen Abstand genommen.

Das käufliche Präparat von Kahlbaum hatte die Schmelzpunkte: stabil 114 bis 115°; instabil 104 bis 105°. In der Literatur finden sich angegeben 112° (Lamy)[1]) und 126° (Liebermann)[2]). Bogojawlenski[3]) benutzte ein Präparat vom Schmelzpunkt 118°. Durch Umkristallisieren aus Wasser und Ausschütteln mit Äther stieg der Schmelzpunkt meines Präparates auf 117·0° (Erhitzungskurve) 116·2° (Abkühlungskurve) für die stabile, auf 104·2° (Abkühlungskurve) für die instabile Form.

Die Kristallisationsgeschwindigkeiten, sowie die Umwandlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen Tabelle 43 und Diagramm Fig. 8.

Tabelle 43.

K. G. der stabilen Form (Schmelzpunkt 117°)		K. G. der instabilen Form (Schmelzpunkt 104°)		U. G. der instabilen in die stabile Form	
t	mm/Min.	t	mm/Min.	t	mm/Min.
90°	2·5 ± 0·8	80°	2·5 ± 0·1	70°	2·9 ± 0·1
72	17·1 ± 1·9	72	3·9 ± 0·2	80	3·9 ± 0·1
62	22·1 ± 0·7	62	9 6 ± 0·43	90	5·24 ± 0·25
50	22·8 ± 0·7	55	9·9 ± 0·5	97	6·43 ± 0·25
		50	12·4 ± 0·1	100	7·00 ± 0·60
		42·5	12·5 ± 0·03	102	8·00 bis 4·00
		35	12·3 ± 0·1	104	8.5 „ 4·1
		17·5	8·5 ± 1·4	106	7·80 „ 4.01

Die von Bogojawlenski für die stabile Form gefundenen Werte sind im Diagramm durch die punktierte Kurve dargestellt. Sie sind im Gebiet der konstanten K. G. um etwa 20% grösser als meine Werte. Der für die instabile Form angegebene Wert Bogojawlenskis ist aber kleiner, anstatt, wie zu erwarten, grösser. Da dieser Wert jedoch der

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **35**, 138 (1852); **51**, 232 (1857).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 873 (1884); vgl. Beilstein, Handb.

[3]) Loc. cit.

einzige angegebene ist, so ist anzunehmen, dass er zufällig zu klein ausgefallen ist.

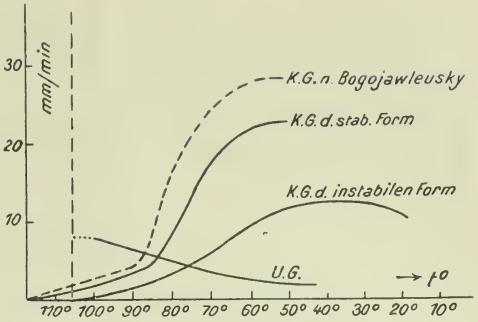


Fig. 8.

Der Umstand, dass das Gebiet konstanter K. G. der stabilen Form erst bei abnorm grosser Unterkühlung (50°) beginnt, ist entweder auf die grössere freiwerdende Schmelzwärme, die weniger schnell abgeführt wird, oder auf Änderung der molekularen Zusammensetzung in der Schmelze zurückzuführen. Bei der K. G. der instabilen Form, die fast die halbe Geschwindigkeit hat, wird eine Konstanz beinahe erreicht, aber auch erst bei ungewöhnlich grosser Unterkühlung.

Die U. G. wird in keinem Gebiet unabhängig von der Unterkühlung. In dem Gebiete von 106 bis 100°, in dem man eine solche Unabhängigkeit entsprechend der freiwerdenden Wärmemenge von 3 kal. erwarten könnte, tritt bereits ein teilweises Schmelzen der instabilen Form ein. Dass man bereits 6° unter dem Schmelzpunkt der instabilen ein deutliches Schmelzen bei diesem Stoff, und nur bei diesem Stoff, sieht, ist zum Teil mit darauf zurückzuführen, dass nur in diesem Fall ein Paraffinbad zur Verwendung kam, das eine weniger schnelle Wärmeabfuhr bedingte als bei den oben besprochenen Stoffen. Auf dieses teilweise Schmelzen ist auch das Schwanken der Werte zurückzuführen, welches bereits in dem Gebiet von 100° ab beobachtet wurde.

Volumendifferenzen. Die Umwandlung der instabilen Form in die stabile geht unter Volumenvergrösserung vor sich, so dass bei diesen Stoff bei höhern Drucken eine Umwandlungskurve zu erwarten ist. Obwohl der Volumenunterschied nicht gross ist (Tabelle 44), so zeigt schon der Anblick der Umwandlung, dass eine Volumenvergrösserung eintritt, indem die stabile Form durchsichtiger erscheint, als die nicht umgewandelte instabile. Kühlt man im Dilatometer oder U-Rohr die Schmelze ab, so dass sie instabil erstarrt, und erwärmt sie nach längerer Zeit, so haben sich in der instabilen Masse kleine submikroskopische Kerne gebildet. Beim Erwärmen wachsen diese mit grösserer Geschwindigkeit und zersprengen dann infolge der stattfindenden Ausdehnung die Glaswandung. Es möge dies für die praktische Ausführung von Versuchen mit Erythrit erwähnt werden. Es empfiehlt sich, die instabile Form nicht längere Zeit, etwa bis zum nächsten Tage aufzubewahren, sondern

nach Beendigung der Versuche aufzuschmelzen und stabil anzuimpfen. Die Bestimmung der Volumenunterschiede geschah sowohl mittels der Schwebemethode (Methylenjodid—Bromnaphtalin—Brombenzolgemisch) als auch direkt durch Messung der Kontraktion im Röhrchen 2° unterhalb des Schmelzpunkts.

Tabelle 44.

Volumen des stabilen, instabilen und flüssigen Erythrit.

stabile Form			instabile Form			flüssig	
t	Volumen		t	Volumen		t	Volumen
13·0°	0·6810	0·6873	13.3°	0·6805	0·6812	80·00°	0·7502
	0·6878			0·6806			
	Mittel: 0·6846 ± 0·0019			Mittel 0·6806 ± 0·0013			
30·5	0·6896	0·6876	30·3	0·6890	0·6839	101·10	0·7554
	0·6898			0·6827			
	Mittel 0·6890 ± 0·0019			Mittel 0·6839 ± 0·0014		142·51	0·7675

Danach extrapoliert sich Δv zu 0·0576 für die stabile, zu 0·0625 für die instabile Form. Die direkte Beobachtung von Δv lieferte die Werte:

stabil:	0·060	0·060	0·068	0·063	0·063	Mittel 0·0626
instabil:	0·067	0·064	0·064	0·063	0·067	„ 0·065

Die Länge des kristallisierenden Fadens betrug 3 oder 2·5 cm. Diese Werte sind gegenüber den oben extrapolierten zu gross ausgefallen. Die Volumendifferenz zwischen stabilem und instabilem Erythrit würde 0·0049 nach der ersten Methode, 0·0024 nach der zweiten Methode betragen. Der zu kleine Wert erklärt sich vielleicht daraus, dass Erythrit bei 118° recht zähflüssig ist, und infolgedessen bei der Kontraktion am Rande des Rohres etwas haften bleibt, so dass der gemessene Kristallfaden zu kurz gefunden ist. Anderseits ist der nach der ersten Methode gewonnene Wert durch Extrapolation über ein Intervall von 100° gefunden, so dass der Mittelwert 0·0039 als Volumendifferenz beider Formen angenommen werden kann.

Schmelz- und Umwandlungswärme. Die bei 98° gemessenen Kristallisationswärmen beider Formen sind in Tabelle 45 wiedergegeben.

Tabelle 45.

Erythrit. Kristallisations- und Umwandlungswärmen.

t	g	W	ΔT	r_p	r_p Mittel
		Kristallisation der stabilen Form.			
97·5	0.0524	16·750	0 137	43·1	43·7 kal.
97·5	0·0604	16·750	0·114	43·8	
		Kristallisation der instabilen Form.			
97·8	0·0524	16·750	0·121	38·7	38·0 „
97·3	0·0604	16·750	0·142	39·4	
		Umwandlung.			
97·8	0·3023	16·506	0·065	3·5	3·5 „
97·8	0 5244	16·506	0·079	3·4	

Glykolsäure.

Aus der Schmelze der Glykolsäure entstehen zwei Arten von Kristallisationszentren[1]). Die instabile Form wächst nicht zu Sphärolithen, wie es so häufig vorkommt, sondern zu grossen Kristalltafeln aus. Bei geringerer Unterkühlung entsteht gewöhnlich eine instabile Form, die bei 63° schmilzt, bei tieferen Unterkühlungen erhält man daneben auch Kerne der stabilen, bei 78° schmelzenden Form. Letztere sind zum Teil nicht direkt aus der Schmelze entstanden, sondern durch Umwandlung der instabilen Form. Bis 25° lässt sich die Schmelze gut unterkühlen: hier entstehen pro Minute und Kubikzentimeter etwa 4 Kerne; bei etwas tieferer Unterkühlung steigt das spontane Kristallisationsvermögen sehr rasch an, indem sich bei 30° 10 Kerne, bei 25° 50 Kerne bilden. Bei 20° ist sofort alles auskristallisiert. Das spontane Umwandlungsvermögen ist recht gross. Zwischen 40 und 50° entstand im Laufe einer Minute, noch während der instabile Kristall aus der Schmelze kristallisierte und im Rohr von 2 mm Lumen noch nicht 2 cm Länge erreicht hatte, fast regelmässig in den instabilen Kristallen ein stabiler Kern. Bei tieferer Unterkühlung trat dies in noch kürzerer Zeit ein, ein Umstand, der die Messungen sehr erschwerte, da die K. G. der instabilen Form klein ist, und daher ein längerer Kristallfaden der instabilen Form selten erhalten werden konnte. Trotzdem gelang es, wenn auch viele Messungen vergeblich waren, Volumen- und Energiedifferenzen der beiden Formen zu bestimmen.

Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kristallisation geht bei der instabilen Form dieses Stoffs

[1]) K. Schaeling, loc. cit. S. 50.

mit einer merkwürdigen Unregelmässigkeit vor sich. Diese Unregelmässigkeiten werden dadurch hervorgerufen, dass bei diesem Stoff sich Tafeln bilden, welche das Rohrlumen (2 mm Durchmesser) erfüllen, und nicht, wie in der Regel, feine, der Rohrachse parallel gerichtete Kristallfäden. Von der Richtung der Kristallfäden hängt nun die Geschwindigkeit in hohem Masse ab. In der Richtung ihrer kleinsten Achse ist die Geschwindigkeit am kleinsten, in der Richtung der grössten am grössten. Je nach der Orientierung der Kristalltafeln im Röhrchen erhält man also ganz verschiedene Geschwindigkeiten. In einem Fall beobachtete ich bei 20° Unterkühlung zwei verschiedene Kristalle in folgender Orientierung, wie sie sich gleichzeitig an verschiedenen Stellen des U-Rohrs bildeten: Bei dem einen war die kleinste Achse, bei dem andern die grösste Achse parallel zur Rohrachse; beim ersten schritt die Kristallisation nur um 0·3 mm, beim zweiten um 2 mm in einer Minute vor. In der folgenden Tabelle 46 habe ich alle meine Messungen wiedergegeben, weil die hier beobachtete Unregelmässigkeit so selten vorkommt. Doch muss ich darauf hinweisen, dass die grössten angegebenen Werte nicht ganz der Parallelorientierung der längsten Achse zur Rohrachse entspricht, und ebenso nicht die kleinsten Werte der kleinsten Achse.

Tabelle 46.

Kristallisationsgeschwindigkeit der instabilen Form.

t	K. G. mm/Min.										
50·0°	0·2	0·3	0·1								
42·0	0·3	3·0									
37·5	2·50	2·35	3·83	3·85	3·85	3·90	4·12	4·15	4·90		
32·5	4·65	5·00	8·50	10·00							
30·0	3·45	3·95	4·10	4·70	4·95	7·55	8·00	8·25	10·00	10·00	10·00
									11·00	12·00	12·00
27·5	2·30	2·55	3·00	3·40	3·95	5·00	6·00				
20·0	6·00	7·50	8·65	10·00							

Kristallisationsgeschwindigkeit der stabilen Form.

t	K. G. mm/Min.						
60°	1·0						
50	10·0						
40	16·3	18·8	19·2				
35	18·0	18·4	18·6	18·6	23·0	24·0	24·3
30	16·0	16·8	18·7	18·9	22·0	24·2	24·6

Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen in die stabile Form.

t	U. G. mm/Min.
40°	annähernd 20
30	„ 12

Auch bei der stabilen Form, die in Sphärolithen kristallisiert, traten häufig Unregelmässigkeiten auf. Dies erklärt sich dadurch, dass die Sphärolithen recht grobstrahlig sind und infolgedessen die Kristallfäden nicht gleichmässig parallel der Rohrachse wachsen, sondern von Zeit zu Zeit lange Spitzen vorschiessen.

Fig. 9.

Fig. 9 zeigt die beiden Arten von Kernen, wie man sie in einem Reagenzrohr, das mit geschmolzener Glykolsäure gefüllt ist, bei langsamer Abkühlung an der Luft erhält.

Die U. G. konnte, weil die Trübung beim Übergange in die stabile Form entsprechend der geringen Volumendifferenz sehr gering war, sehr schwer verfolgt werden. Infolgedessen sind nur zwei ungefähre Werte in die Tabelle 46 eingetragen.

Volumendifferenzen. Die beiden Formen der Glykolsäure haben nur einen geringen Volumenunterschied, wie sich aus den Messungen der Volumenänderung bei der Kristallisation ergibt. Die Volumenänderung wurde im Rohr von 1 mm Durchmesser für einen Kristallfaden von 15 mm Länge 10^0 unterhalb des Schmelzpunkts mikroskopisch gemessen. Die Kristallisation eines Fadens von so geringer Länge wurde deshalb gewählt, um die spontane Umwandlung der instabilen Form möglichst zu vermeiden. Die grössere Unterkühlung macht den Wert unsicher.

Tabelle 47.

Volumenänderung bei der Kristallisation der stabilen Form.		der instabilen Form.	
Δv =	0·0692	$\Delta v'$ =	0·0690
	0·0680		0·0675
	0·0695		0·0678
			0·0680
			0·0685
Mittel	0·0689 ± 0·0003	Mittel	0·0681 ± 0·0004

Der Volumenunterschied beider Formen liegt hiernach zwischen 0·0001 und 0·0009.

Schmelzwärmen. Die Kristallisationswärme ist nur bei einer Temperatur bestimmt worden. Bei 35^0 haben die beiden Formen die Wärmemenge 27·9 kal. (stabil) und 26·5 kal. (instabil) pro 1 g entwickelt. Die direkte Bestimmung der Umwandlungswärme gelang nicht, da die Umwandlung immer eintrat, ehe die Kalorimetertemperatur einen ruhigen Gang zeigte.

Die obigen Werte der Volumen- und Energiedifferenz der beiden

Formen lassen wohl auf absolute Instabilität der instabilen Form schliessen, doch möchte ich die Zahlenwerte nur mit Vorbehalt mitteilen.

Im folgenden sind diejenigen beobachteten Stoffe, die infolge grosser Instabilität oder zu kleiner K. G. eine Messung der Volumina und Schmelzwärmen nicht zuliessen, kurz charakterisiert, und Zahlen über spontanes Kristallisationsvermögen und K. G. mitgeteilt.

Nitro-*p*-acettoluid kristallisiert in zwei Formen, einer sogenannten weissen (stabil) und einer gelben (instabil). Die stabile erscheint jedoch nur deshalb weisser als die instabile, da bei der Umwandlung der instabilen in die stabile eine Volumenkontraktion und infolgedessen Trübung eintritt. Kristallisiert sie langsam aus der Schmelze, so ist der Unterschied nicht bemerkbar. Das spontane K. V. der instabilen Form ist grösser als das der stabilen, doch tritt bald Umwandlung ein. Aus den Gefrierpunktsbeobachtungen von Schoenbeck[1]) ergeben sich die Schmelzwärmen zu 30·61 kal. für die stabile, zu 26·68 für die instabile.

m-Chlornitrobenzol hat nach Laubenheimer[2]) die Schmelzpunkte 44·2 und 23·2°. Ist der Stoff vollkommen rein, so ist es so gut wie unmöglich, die instabile Form zu erhalten, da sie sich sofort umwandelt. Daher hat schon Laubenheimer seinem Präparat Nitrobenzol zugesetzt, um die instabile Form haltbarer zu machen. Nach Bruni und Padoa[3]) ist die K. G. der instabilen Form sehr klein, während die der stabilen Form bei 15° Unterkühlung bereits 1500 mm/Min. beträgt. Die U. G beträgt bei 18° 600 mm/Min. Diesen Werten nach zu urteilen scheint es noch eine dritte Form zu geben, da ich gelegentlich bei — 20° die K. G. zu 550 mm/Min. gefunden habe, ein Wert, der offenbar der von Bruni und Padoa gefundenen Form nicht zukommen kann[4]). Volumenänderung oder Schmelzwärmen zu bestimmen, war unmöglich. Nach Schenk und Schönbeck[5]) soll Zusatz von Naphtalin die Kernzahl der instabilen Form erhöhen.

m-Bromnitrobenzol besitzt gleichfalls ausser der bei 54° schmelzenden stabilen, eine ausserordentlich instabile Form, deren K. G. nach Bruni und Padoa bedeutend grösser ist (bei 22° 675 mm/Min.) als die der stabilen (bei 37° etwas über 8·1 mm/Min.)[4]).

---

[1]) Dissertation. Marburg 1901.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 760 (1878). Vgl. O. Lehmann, Mol.-Phys. I, S. 200.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei. Roma [5] 12. II. 119 (1903).

[4]) Vgl. aber hierzu M. Hasselblatt, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 1 (1913).

[5]) Schönbeck, Dissertation. Marburg 1901.

m-Dinitrobenzol[1]). Die instabile Form des Dinitrobenzols habe ich recht selten erhalten. Am sichersten erhält man sie bei Abkühlung einer kleinen Menge auf dem Uhrglase. Bei einem umkristallisierten Präparate war auch dies selten der Fall. Die K. G. der stabilen Form ist grösser als 1000 mm/Min., die der instabilen Form ist bedeutend kleiner. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist ungefähr ebenso gross wie die K. G. der stabilen Form. Die Umwandlung geht, dem Aussehen nach zu urteilen, unter Kontraktion vor sich.

4-Chlor-1-2-dinitrobenzol[2]). Ausser den bekannten Formen vom Schmelzpunkt 50° (I) und 43° (II), fand ich eine dritte Form vom Schmelzpunkt 27° (III). Nach Bruni und Padoa[3]) ist die K. G. der Form I im Maximum 3·7 mm/Min. Die K. G. der Form II steigt über 60 mm/Min. Folgende Tabelle 48 gibt die K. G. der Formen meines Präparats.

Tabelle 48.

Kristallisationsgeschwindigkeit dreier Formen 4-Chlor-1-2-dinitrobenzol.

t	Form I (Schmelzp. 50°) K. G. mm/Min.	Form II (Schmelzp. 43°) K. G. mm/Min.	Form III (Schmelzp. 27°) K. G. mm/Min.
40°	1·0	—	—
30	2·1	5·0	—
25	3·0	11·1	—
20	3·8	25·0	1·6
15	4·0	41·4	2·3
12	—	45·0	2·4

Die K. G. der Formen I und II zeigen einen abnormen Verlauf, denn bei 20 bis 30° Unterkühlung wachsen diese Werte noch bei steigender Unterkühlung, während sie konstant sein sollten.

Form I und II entstehen als Sphärolithe, Form III in einzelnen Kristallen. Zur Bestimmung von Δv und r_p ist der Stoff nicht sehr geeignet, da stets mehrere Formen auftreten, wie die folgende Tabelle über die Kernzahl zeigt. (Vgl. Tabelle 49, S. 50.)

Von 10 bis — 60° ist die K. G. der Form II so gross, dass 2 bis 3 Kerne der Form II alsbald die Schmelze zur Erstarrung bringen; in der instabilen Form wachsen die gleichzeitig entstandenen stabilen Kerne langsam weiter.

Es scheint der Übergang von Form III in I unter Kontraktion,

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **6**, 48 (1882).

[2]) Jungfleisch, Ann. Chim. Phys. [4] **15**, 231 (1868); Bodewig, Zeitschr. f. Krist. **1**, 590 (1877); Ostromisslenski, Zeitschr. f. prakt. Chemie **186**, 78, 260 (1908).

[3]) Loc. cit.

Tabelle 49.

Kernzahlen von 4-Chlor-1-2-dinitrobenzol.

t	Form I (Schmelzp. 50°)	Form II (Schmelzp. 43°)	Form III (Schmelzp. 27°)
20	3	0	0
15	4	0	2
10	5	1	0
0	20	1	0
— 20	Anwachsen der Kernzahl	2	—
— 40		3	—
— 60	Sofort sehr viele Kerne	3	—
— 70		10	—

der Übergang von Form II in I unter Dilatation stattzufinden, so dass nach G. Tammann die Form II einer andern Gruppe angehörte. Aus Tabelle 50 geht hervor, dass der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung kleiner als die Eötvössche Konstante ist, und also die Flüssigkeit als associiert anzusehen ist.

Tabelle 50.

Chlordinitrobenzol. Oberflächenspannung.

t	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\Delta\gamma Mv^{2/3}$
30°	0·6666	1·192	13·786	0·505	362·8	11·7
40	0·6712	1·153	13·281	0·499	351·1	11·6
50	0·6757	1·117	12·782	0·471	339·4	11·3
60	0·6803	1·082	12·301	0·426	328·1	11·4
70	0·6848	1·047	11·825		316·8	

$r = 0{\cdot}15760$ mm.

$$k = \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dT} = 1{\cdot}15.$$

4-Chlor-1-3-dinitrobenzol[1]) verhält sich ähnlich wie das vorige Dinitrobenzol. Es lässt sich besser unterkühlen wie jenes; jedoch sind die K. G. klein. Es existieren hier mindestens vier Formen mit den Schmelzpunkten 38·8° (I), 37·1° (II), 36·3° (III) und 28° (IV) (vgl. Laubenheimer, Bodewig und Bruni und Padoa). Letztere massen die K. G. Danach ist die K. G. der Form I grösser als 0·25 mm/Min., der Form IV grösser als 3·0 mm/Min. Bei Abkühlung der Schmelze auf — 60° erhält man in der glasigen Masse gleichzeitig mehrere Formen, die sich im Polarisationsmikroskop gut unterscheiden lassen. Erwärmt man, so kommen nach und nach in der instabilen Kristallmasse stabile Kerne zur Entwicklung. Die Formen sind bei Zimmertemperatur recht stabil.

[1]) Laubenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 760 (1876); Bodewig, Zeitschr. f. Krist. **3**, 384 (1879); Bruni und Padoa, loc. cit.

p-Nitrotoluol[1]). Neben der bei 52° schmelzenden stabilen Form existiert noch eine zweite Form, die so instabil ist, dass es mir nicht gelang, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen. Zwar erhält man die instabile Form fast stets, wenn man einen Tropfen der Schmelze auf einem Uhrglas oder in dünner Schicht zwischen Objektträger und Deckgläschen bei Zimmertemperatur kristallisieren lässt. Jedoch im Schmelzröhrchen erhält man fast immer die stabile Form, und wenn sich einmal die instabile Form gebildet hat, so tritt schon nach kurzer Zeit Umwandlung ein. Es sind in Tabelle 51 einige Werte für die K. G. beider Formen bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Tabelle 51.

Kristallisationsgeschwindigkeit

der stabilen Form.		der instabilen Form.	
t	mm/Min.	*t*	mm/Min.
42·0°	840	38·0°	20·0
38·5	1000		
27·0	1800		

Der Unterschied der maximalen Werte der K. G. der beiden Formen ist bei 38° recht erheblich. Auch bei Zimmertemperatur ist zwischen den K. G. beider Formen ein grosser Unterschied, wenn er auch nicht quantitativ angegeben werden kann. Es bleibt die K. G. der instabilen Form auch bei grösserer Unterkühlung von derselben Grössenordnung wie bei 38°. Die U. G. kommt bei Zimmertemperatur der K. G. der stabilen Form nahe.

Von den vielen Versuchen, das Volumen der instabilen Form zu bestimmen, sind einige nach der Schwebemethode unter besonderen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Messungen geglückt. Die instabilen Kristalle enthielten nur wenig kleine Vakuolen, infolgedessen dürfte das Volumen etwas zu gross sein.

Tabelle 52.

Volumen des *p*-Nitrotoluol.

flüssig		stabil		instabil	
t	*v*	*t*	*v*	*t*	*v*
60°	0·8932	20°	0·7719	20°	0·8010
70	0·8990	30	0·7755	30	0·8050
80	0·9045	40	0·7792		
90	0·9102				
100	0·9168				

p-Jodtoluol; *p*-Bromtoluol. Beide Stoffe verhalten sich ganz

[1]) Schaeling, loc. cit.

analog wie *p*-Nitrotoluol. Sie sind durch geringe Unterkühlbarkeit und grosse K. G. (über 1000 mm/Min.) ausgezeichnet. Da bei dem ähnlichen Nitrotoluol trotz der ungünstigen spontanen Kristallisationsverhältnisse bei geeigneter Unterkühlung eine instabile Form erhalten werden konnte, so habe ich auch bei diesen Stoffen durch Abkühlung kleiner Mengen bis unter 0° eine instabile Form zu erzeugen versucht, jedoch ohne den gewünschten Erfolg.

Für beide Stoffe sind die Schmelzkurven bis 3000 kg/qcm bekannt[1]), und zwar tritt bei beiden Stoffen nur eine stabile Form auf. Nach der Anschauung von G. Tammann ist daher zu erwarten, dass auch in der Schmelze sich nur eine Molekülart vorfindet, also die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur eine normale ist. Tabelle 53 und 54 geben die Beobachtungsresultate, die in der Tat einen normalen Wert des Temperaturkoeffizienten liefern.

Tabelle 53.

Bromtoluol. Oberflächenspannung.

t	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\Delta\gamma(Mv)^{2/3}$
10°	0·7044	5·142	32·992		804·66	
				1·265		26·10
20	0·7169	4·995	31·727		778·56	
				1·286		26·92
30	0·7175	4·837	30·441		751·64	
				1·190		25·04
40	0·7240	4·690	29·251		726·60	
				1·172		24·85
50	0·7306	4·543	28·079		701·75	
				1·154		24·86
60	0·7371	4·595	26·925		670·89	

(Radius der Kapillare = 0·09500 mm.)

$$k = \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dT} = 2{\cdot}555.$$

Tabelle 54.

Jodtoluol. Oberflächenspannung.

t	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\Delta\gamma(Mv)^{2/3}$
10°	0·5659	4·593	37·942		940·25	
				1·199		23·72
20	0·5728	4·502	36·743		917·93	
				1·155		21·69
30	0·5797	4·413	35·588		896·24	
				1·143		21·94
40	0·5866	4·322	34·445		874·30	
				1·110		21·54
50	0·5925	4·232	33·335		852·76	

(Radius der Kapillare = 0·09500 mm.)

$$k = \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dT} = 2{\cdot}285.$$

Während bei den erwähnten para-Verbindungen eine instabile Form nur selten oder gar nicht auftritt, ist eine solche bei den ent-

[1]) E. A. Block, Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 403 (1913).

sprechenden ortho-Verbindungen, die sich besser unterkühlen lassen, leichter zu erhalten, da sie sich fast stets zuerst spontan aus der Schmelze bilden. Aus diesem Grunde, und weil die Schmelzpunkte sehr tief liegen (*o*-Nitrotoluol: — 3·7°; *o*-Chlortoluol: — 34°; *o*-Bromtoluol: — 25·9°), also die Kristalle nur kürzere Zeit bei den Versuchen beobachtet sind, ist die instabile Form lange Zeit als stabil angesehen worden, bis von Ostromisslenski[1]) eine stabilere Form gefunden wurde. Diese stabile Form erhält man, wenn man die instabile Form tief abkühlt, etwa auf — 60 bis — 80°.

Für das *o*-Nitrotoluol hat Ostromisslenski aus den Gefrierpunktserniedrigungen nach der van 't Hoffschen Formel die Schmelzwärmen berechnet; sie beträgt für die instabile Form (Schmelzp. — 9·47°) 27·11 kal. pro Gramm, für die stabile Form (Schmelzp. — 3·7°) 20·13 kal. pro Gramm. Hiernach ist zu erwarten, dass die instabile Form partiell instabil ist, da sie die grössere Schmelzwärme hat. Für *o*-Nitrotoluol liegt auch eine Beobachtung der Oberflächenspannung vor[2]). Danach ist der Temperaturkoeffizient $k = \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dT} = 2{\cdot}04$ bis 2·08. Es wäre der Stoff also als schwach associiert anzusehen.

o-Quecksilberditolyl. Der Stoff besitzt neben der bei 107° schmelzenden stabilen eine instabile Form, die sich ziemlich regelmässig spontan aus der Schmelze bildet und recht beständig ist[3]). Das von Kahlbaum bezogene Präparat zeigte nach Umkristallisieren aus der Schmelze den Schmelzpunkt 102° statt des angegebenen 107°, die instabile Form schmolz bei 89°. Die K. G. dieses Präparats ergeben sich bei 25° Unterkühlung zu 8 mm/Min. für die stabile, zu 15 mm/Min. für die instabile Form. Die U. G. beträgt etwa 12 mm/Min. bei 75°. Die instabile Form hat das grössere Volumen. Die Volumenänderungen beim Übergang der instabilen Form in die stabile ist etwa ein Zehntel der Volumenänderung beim Schmelzen. Der Übergang erfolgt unter Wärmeabgabe, wie sich leicht durch Animpfen einer Probe der instabilen Form, in der ein Thermometer eingefroren ist, feststellen lässt, und zwar wird die Umwandlungswärme schätzungsweise 7 bis 8 kal. betragen.

Acetanilid[4]). Zwischen Objektträger und Deckglas entsteht in einer dünnen Schicht der Schmelze bei langsamer Abkühlung häufig

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 341—348 (1906).
[2]) Siehe Landolt-Börnsteins Tabellen.
[3]) O. Lehmann, Mol.-Phys. S. 88.
[4]) O. Lehmann, Mol.-Phys. und Zeitschr. f. Krist. **10**, 9 (1885).

eine durchsichtige instabile Form, die von der stabilen, undurchsichtigen Form leicht zu unterscheiden ist. Gewöhnlich entsteht neben der instabilen Form ein Kern der stabilen, der sehr schnell in die instabile wächst. Die K. G. der instabilen Form ist kleiner als die der stabilen, die über 150 mm/Min. beträgt[1]). Die U. G., mit der die instabile Form in die stabile übergeht, ist schätzungsweise 100 mm/Min. bis 120 mm/Min. Der Übergang der instabilen in die stabile Form ist offenbar von Kontraktion begleitet, weil die instabile Form hierbei sich stark trübt. Im Schmelzröhrchen bildete sich die instabile Form zwar auch gelegentlich, wandelte sich jedoch stets um, ehe ihr Schmelzpunkt bestimmt werden konnte.

Beim Acetanilid hat Bogojawlenski eine abnorme Temperaturabhängigkeit der K. G. beobachtet[2]). Bei einer Unterkühlung von 42° hat die K. G. noch nicht ihren konstanten Wert erreicht. Dieser abnormen Temperaturabhängigkeit entspricht, wie es nach den Anschauungen Tammanns zu erwarten ist, eine besonders starke Association der Schmelze, wie dies in den Beobachtungen, Tabelle 55, zum Ausdruck kommt.

Tabelle 55.

Acetanilid. Oberflächenspannung.

t	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma(Mo)^{2/3}$	$\Delta\gamma(Mo)^{2/3}$
110°	0·9659	5·778	35·606		915·56	
				0·801		16·20
120	0·9730	5·689	34·805		899·36	
				0·777		16·06
130	0·9800	5·700	34·028		883·30	
				0·786		16·02
140	0·9871	5·511	33·242		867·28	
				0·770		15·99
150	0·9941	5·422	32·472		851·29	

Radius der Kapillare = 1·2048 mm.

$$k = \frac{d\gamma(Mr)^{2/3}}{dT} = 1{\cdot}617.$$

Nach Turner und Merry[3]) ist $K = 1{\cdot}807$.

Benzamid[4]). Obwohl bei 95° und tieferer Unterkühlung die instabile Form (Schmelzp. 115°) sich nach wenigen Sekunden, nachdem sie sich aus der Schmelze gebildet hat, in die stabile bei 128° schmelzende Form übergeht, gelang es, die K. G. der instabilen Form, sowie die U. G. zu messen, und zwar konnten sie bis zu 35° Unterkühlung verfolgt werden, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, da wegen der

[1]) Bogojawlenski, Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 585 (1898).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.
[4]) Bogojawlenski, loc. cit.

Gefahr der spontanen Umwandlung das U-Rohr nur bis zu einer Höhe von 2 bis 3 cm mit Benzamid beschickt wurde, wodurch die Fehler bei der Ablesung, da es sich um Geschwindigkeiten von 500 mm/Min. handelt, merklich vergrössert wurden. Die K. G. der stabilen Form ist bereits von Bogojawlenski gemessen. Meine Messungen weichen um 4% von diesen ab.

Tabelle 56.

Benzamid.

K. G. der stabilen Form.		K. G. der instabilen Form.		U. G. der instabilen in die stabile Form.	
t	mm/Min.	t	mm/Min.	t	mm/Min.
110°	200 ± 10	105°	150 ± 5	50°	65 ± 8
105	305 ± 10	100	225 ± 10	60	82 ± 8
100	443 ± 5	95	285 ± 5	70	110 ± 10
95	457 ± 7	87·5	312 ± 5	80	175 ± 5
90	465 ± 5			85	200 ± 5
				90	230 ± 3
				95	321 ± 5
				97·5	320 ± 5
				100	318 ± 10
				105	325 ± 10
				113	320 ± 15

Die K. G. sind von der Unterkühlung nicht ganz unabhängig, was mit der von Merry und Turner festgestellten Association der Schmelze entsprechend der Tammannschen Theorie im Einklang steht ($K = 1{\cdot}11$ bis $1{\cdot}43$). Die Umwandlungsgeschwindigkeit zeigt ein grösseres Temperaturintervall (etwa 20°), in dem sie den konstanten Wert 320 mm/Min. besitzt. Dies lässt auf eine grössere freiwerdende Wärmemenge schliessen. Auch eine grössere Volumendifferenz besteht zwischen beiden Formen, da bei der Umwandlung eine starke Trübung des Kristalls und Abspringen von der Rohrwand auf eine ziemlich beträchtliche Volumendifferenz hinweist, und zwar hat die instabile Form das grössere Volumen.

α-Nitronaphtalin kristallisiert nach Bruni und Padoa[1]) in zwei Formen, deren Schmelzpunkte 58·5 und 52° sind. Aus dem Schmelzfluss kristallisiert spontan mit sehr grosser Kernzahl die instabile Form, die, da die Kernzahl der stabilen Form sowie das spontane Umwandlungsvermögen auch gross ist, bald von der stabilen Form aufgezehrt wird. Die K. G. der instabilen Form beträgt bei 31° ungefähr 103 mm/Min., die K. G. der stabilen Form bei 36° 11·2 mm/Min.[2]), die U. G. 8 8 mm/Min.

[1]) Loc. cit.

[2]) Nach Bruni und Padoa.

bei 38°. Aus dem Trübewerden der instabilen Form ist auf eine Volumenkontraktion bei der Umwandlung zu schliessen.

Triphenylmethan[1]). Über das spontane Kristallisationsvermögen und über die K. G. der beiden Formen geben die beiden folgenden Tabellen (57 und 58) Auskunft.

Tabelle 57.

Anzahl der Kerne, die sich in 0·3 g der Schmelze bildeten.

Expositionszeit 10 Sek.

t	stabil	instabil
80°	0	0
70	1	0
60	12	0
50	25	0
40	100	0
30	ca. 301	0
20	ca. 250	10
10	90	9
0	75	5
— 10	—	25
— 20 bis — 40	—	10 bis 5
ab — 40	klares Glas	

Tabelle 58.

K. G. der stabilen Form.

t	mm/Min.
80°	17·6
60	20·0
50	12·0
40	6·0

Aus Lösungsmitteln scheint die instabile Form leichter zu gewinnen zu sein, da einige kristallographische Messungen der instabilen Form vorliegen[2]). Das spontane Umwandlungsvermögen und die U. G. habe ich nicht beobachten können, da die beiden Formen (undurchsichtige Sphärolithe) sich im Aussehen gar nicht, sondern nur durch ihre K. G. unterscheiden.

Thiosinamin. Die verschiedenen von Tammann[3]) beobachteten Formen dieses Stoffs traten bei meinem Präparat bei allen Temperaturen gleichzeitig auf. Die mikroskopische Beobachtung zeigte gewöhnlich folgendes Bild: Nach einer gewissen Zeit bildete sich ein instabiler einzelner Kristall aus der Schmelze, der nicht als Sphärolith, sondern als Polyeder weiter wuchs. Etwa 1 Minute nach seiner Entstehung bildete sich spontan am Rande des Kristalls ein neues Kristallisationszentrum, und zwar in Form eines Spärolithen, der mit grösserer K. G.

Fig. 10.

[1]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 202, 403 u. 600 (1888).
[2]) P. Groth, Zeitschr. f. Krist. **5**, 478 (1881).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 159 (1897).

wuchs als der ursprüngliche Kristall, so dass dieser infolgedessen bald gänzlich von der neuen stabileren Form eingeschlossen war. Fig. 10 stellt die beiden Kristallarten etwa 10 Minuten nach Bildung des instabilen Polyeders dar. Die beiden Formen haben eine grössere Schmelzpunktsdifferenz (ungefähr 5 bis 10°). Die Umwandlung ging auch bei Temperaturen von etwa 60° so langsam vor sich, dass ein Fortschritt nach Stunden noch nicht zu bemerken war. Bei Zimmertemperatur war nach wenigen Wochen noch keine Veränderung der Grenze wahrzunehmen. Es bildet sich gewöhnlich noch eine zweite Art Sphärolithe, deren Schmelzpunkt von dem der ersten Art nur wenig unterschieden ist. Auch hier ist eine Umwandlung nicht wahrzunehmen.

Vanillin. Bei diesem Stoff, bei dem Tammann[1]) vier Kernarten konstatierte, sah ich im Mikroskop bei verschiedener Unterkühlung immer nur zwei Arten Sphärolithe von annähernd gleichem Schmelzpunkt. Eine Umwandlung der einen in die andere Art konnte nicht konstatiert werden. Die K. G. sind annähernd gleich gross.

Diazoamidobenzol[2]). Während die stabile Form goldgelb gefärbt ist, hat die instabile Form eine dunklere Farbe. Die Schmelzpunktsdifferenz mag etwa 10° betragen. Die K. G. der instabilen Form ist kleiner als die der stabilen Form. Auch bei diesem Stoff fand ich keine Temperatur, bei der die Kernzahl der einen Form die der andern übertraf, sondern stets kristallisierten beide Formen aus der Schmelze. Eine Umwandlung der instabilen Form konnte ich nicht beobachten. Die U. G. ist unmerklich klein.

Ortho-, meta- und para-Nitrobenzoesäure besitzen instabile Formen[2]). Bei der para-Verbindung tritt sie jedoch nur selten auf, bei der ortho-Verbindung fast stets, wandelt sich jedoch sofort in die stabile um. Bei der meta-Verbindung kristallisieren spontan aus der Schmelze zwei instabile Formen schon bei geringer Unterkühlung mit grosser Kernzahl. Die Schmelzpunkte dieser instabilen Formen liegen nahe beieinander. Ihre Umwandlung geht mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit vor sich. Kühlt man diese Formen schnell auf Zimmertemperatur oder tiefer ab, so sind sie längere Zeit haltbar. Es treten in der instabilen Masse erst Umwandlungszentren auf, wenn man erwärmt. Das Maximum des spontanen Umwandlungsvermögens liegt etwa bei 80°. Es ist dieser Stoff ein weiteres Beispiel dafür, dass man bei genügend schneller Abkühlung das Gebiet des maximalen spontanen Umwandlungsvermögens durchschreiten kann, ohne dass Umwandlung eintritt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 159 (1897).

[2]) Schaeling, loc. cit.

Exponiert man eine grössere Menge der instabilen Kristallmasse auf 20°, so bilden sich im Laufe mehrerer Minuten deutlich sichtbare Umwandlungskerne. Dem Anblick nach zu urteilen käme diesen stabilen Kernen das grössere Volumen zu, da sie durchscheinender sind als die instabile Masse.

Schwefelharnstoff[1]). Die instabile Form wandelt sich sofort von vielen Punkten aus in die stabile Form um.

Äthylharnstoff[2]). Aus der Schmelze kristallisieren zwei Arten Kerne, die durch ihr Aussehen (beide sind Sphärolithe) gar nicht, durch ihre K. G. jedoch beträchtlich unterschieden sind. Die Schmelzpunkte sind 95·0 und 85·6°. Das spontane Kristallisationsvermögen ist für beide Formen annähernd gleich, vielleicht entsteht die instabile Form etwas häufiger. Bei 10° ist sofort alles auskristallisiert. Das spontane Umwandlungsvermögen festzustellen oder anzugeben, welche Form man vor sich hat, ist wegen des gleichen Aussehens nicht möglich. Aus diesem Grunde ist es auch schwer, die U. G. zu verfolgen. Bei tiefern Temperaturen war dies noch eher möglich als bei höhern Temperaturen. Man sah dann in dünnen Schichten einen Schatten sich durch die Schicht langsam weiterbewegen. Eine längere Verfolgung der Umwandlungsgrenze ist jedoch nicht gelungen. Im Polarisationsmikroskop ist die Umwandlung durch den Farbenumschlag gut zu erkennen.

Tabelle 59.

Äthylharnstoff.

K. G. der stabilen Form.		K. G. der instabilen Form.		U. G.	
t	mm/Min.	t	mm/Min.	t	mm/Min.
85°	15 ± 2	80°	10 ± 2	33°	3
80	30 ± 1	77·5	20 ± 1	15	1·5
75	53 ± 3	72·5	33 ± 4		
70	75 ± 1	70	36 ± 2		
65	85 ± 1	65	50 ± 2		
60	86 ± 1				

Die Geschwindigkeiten sind gemessen, während die Kristallisation im Rohr nach oben fortschritt, da die Beobachtung gemacht wurde, dass häufig kleine Kristallpartikel von den abwärts wachsenden Kristallfäden sich loslösten, und auf diese Weise durch Impfung einer tiefer gelegenen Schicht die Kristallisation beschleunigten.

Methylharnstoff[3]). Das Präparat zeigte bei der Kristallisation

[1]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 602 (1888); Schaeling, loc. cit.

[2]) Schaeling, loc. cit.

[3]) Schaeling, loc. cit.

unter dem Polarisationsmikroskop eine instabile Form, die, als sie im U-Rohr beobachtet werden sollte, nicht auftrat.

Beim Thymol hat man bis 3000 kg/qcm nur eine Kristallgruppe gefunden[1]). Auch eine instabile Form dieser Gruppe ist weder früher, noch von mir beobachtet. Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ist aus Tabelle 60 ersichtlich.

Tabelle 60.

Thymol. Oberflächenspannung.

t	v	h	γ	$\Delta\gamma$	$\gamma\,(Mv)^{2/3}$	$\Delta\gamma\,(Mv)^{2/3}$
30°	1·0357	6·977	30·412		879·30	
				0·877		20·5
40	1·0446	6·834	29·535		858·84	
				0·866		21·82
50	1·0535	6·690	28·669		837·02	
				0·856		19·1
60	1·0624	6·545	27·813		817·90	
				0·842		20·4
70	1·0713	6·400	26·931		747·57	

$r = 0{\cdot}09500$ mm.

$$k = \frac{d\gamma\,(Mv)^{2/3}}{dt} = 2{\cdot}07\,.$$

Bei Phtalsäure[2]), Phtalsäureanhydrid[3]), Dichloracetamid[4]), Amidoazobenzol[4]), para-Azotoluol[4]), p-Dichlorbenzol[4]) wurde trotz vieler Beobachtungen die in der Literatur erwähnte instabile Form nicht gefunden. Bei der Salicylsäure ist die instabile Form stets nur für einen Augenblick sichtbar und wird sofort von der stabilen Form vernichtet.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Volumänderungen beim Schmelzen und die Schmelzwärmen der instabilen Formen.

In Tabelle 61 sind die Volumenänderungen beim Schmelzen Δv und die Schmelzwärme r_p für die stabile, und die entsprechenden Werte $\Delta v'$ und r_p' für die instabile Form nebst den absoluten Schmelztemperaturen T und T' zusammengestellt. Die Volumenänderungen der stabilen und instabilen Form können einander fast gleich oder erheblich voneinander verschieden sein. Dasselbe gilt von den Schmelzwärmen der beiden Formen.

Für die Formen der Tabelle 61 gelten die Beziehungen $T > T'$, $\Delta v > \Delta v'$ und $r_p > r_p'$, infolgedessen ist es sehr unwahrscheinlich, dass die betreffenden beiden Formen in irgend einem Zustandspunkt

[1]) E. A. Block, loc. cit.

[2]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 205 (1888); Zeitschr. f. Krist. **6**, 82 (1882).

[3]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **6**, 59 (1882).

[4]) Schaeling, loc. cit.

Tabelle 61.

Total in-

Stoff	Stabile Form			Instabile Form		
	T	Δv	r_p	T'	$\Delta v'$	r_p'
1. Bromdinitrobenzol	332·4	0·1123	(29·3)[1]	307·8	0·0911	ca. 21
2. Phtalid	345·8	0·1142	39·4	332·8	0·0732	ca. 20
3. Acetamid	355·3	0·1375	66·1	344·1	0·1239	57·0
4. Monochloressigsäure	334·3	0·0923	40·7	329·2 323·2	0·07965 0·07309	35·2 31·5
5. Natriumthiosulfat	321	0·0331	40·8	306	0·0115	35·25
6. Dibrompropionsäure	337	0·1014	(40·8)[1]	324	0·0803	(37·5)[1]
7. Amidocrotonsaures Äthyl	306·9	0·08273	32·32	293	0·07977	29·55
8. Glykolsäure	351	0·0689	(27·9)[1]	395	0·0681	(26·5)[1]
9. Acetanilid	385	$> \Delta v'$	—	$< T$	$< \Delta v$	—
10. Benzamid	401	$> \Delta v'$	$> R_p'$	388	$< \Delta v$	$< R_p$
11. *p*-Nitrotoluol	325	0·1027	—	$< T$	$<$ 1·000	—
12. Menthol	315	0·0653	18·9	309·5	$< \Delta v$	—
13. Benzophenon	321·1	0·0883	23·4	298	$< \Delta v$	17·9
14. Nitro-*p*-acettoluid	366	$> \Delta v'$	30·01	365	$< \Delta v$	26·68

miteinander ins Gleichgewicht kommen können. Diese instabilen Formen sind also als total instabil zu betrachten.

Diese Forderung der Kennzeichen totaler Instabilität werden durch die Richtung der Schmelzkurve der stabilen und instabilen Form, die nach der Formel $\frac{dT}{dp} = \frac{T.\Delta v}{r_p}$ berechnet worden sind, bestätigt. Vergleicht man diese in Tabelle 61 ebenfalls zusammengestellten Werte miteinander, so sieht man, dass die Richtung der Schmelzkurve der stabilen Form von der der instabilen Form nicht bedeutend abweicht. Nur bei Natriumthiosulfat liegt die Abweichung sicher ausserhalb der Beobachtungsfehler. Es müssen bei diesem Stoffe die Schmelzkurven bei Druckerhöhung sich deutlich voneinander entfernen. In den andern Fällen kann man innerhalb der Beobachtungsfehler eine Parallelität der Kurven erwarten.

Für Acetamid und amidocrotonsaures Äthyl sind von Körber[2]) neben der Schmelzkurve der stabilen Form auch die der instabilen Form bis etwa 3000 kg pro qcm verfolgt worden. Für Dibrompropionsäure ist dasselbe von W. Wahl[3]) bis 1000 kg/qcm und für zwei Formen des Menthols von G. A. Hulett[4]) bis 300 Atm. ausgeführt worden. Aus

[1]) Kristallisationswärme.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 45 (1913).

[3]) Phil. Trans. **A 212**, 140 (1912).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 668 (1899).

Tabelle 61 (Fortsetzung).

stabile Formen.

Richtung der Schmelzkurve				Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung der Schmelze	
Stabile Form		Instabile Form		$\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dT} = k$	$\frac{d^2\gamma(Mv)^{2/3}}{dT^2}$
ber.	beob.	ber.	beob.		
—	—	—	—	1·018	—
0·02337	—	0·02846	—	—	—
0·01727	0·025[1])	0·01748	0·027[1])	1·10 bei 82·3°	0·007
0·01771	0·0165[2])	0·01740 0·01752	—	2·12 bei 62°	0·034
0·006226	—	0·002336	—	—	—
—	0·0195	—	0·0187	1·685	0·0007 (?)
0·01825	0·01825	0·01848	0·01805	2·260	0
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1·617	—
—	—	—	—	1·11 bis 1·43	> 0
—	—	—	—	—	—
—	0·0245	—	0·0248	2·12	—
—	—	—	—	2·63	—
—	—	—	—	—	—

diesen Beobachtungen ist ebenfalls zu schliessen, dass sich die Schmelzkurven der stabilen und instabilen Form, die sich bis zu den erreichten Drucken nicht schneiden, sich wahrscheinlich auch bei höheren Drucken nicht schneiden werden, dass also die betreffende instabile Form, wie aus ihren Volumenänderungen und Schmelzwärmen zu schliessen ist, miteinander nicht ins Gleichgewicht kommen werden.

Ausserdem sind in den beiden Tabellen 61 und 62 als Mass für die Association der Schmelzen der Stoffe die Eötvösschen Koeffizienten angegeben. Aus diesen Werten geht hervor, dass mit Ausnahme von aminocrotonsaurem Äthyl und Benzophenon der grösste Teil der Stoffe stärker associiert ist.

Ob sich im Zustandsdiagramm der betreffenden Stoffe Umwandlungskurven finden werden, auf denen die bekannte stabile Form mit einer noch unbekannten stabilen Form kleinern Volumens ins Gleichgewicht kommt oder nicht, kann natürlich ohne Kenntnis des Zustandsdiagramms nicht entschieden werden. Jedenfalls ist es höchst unwahrscheinlich, dass die bekannte stabile Form mit der bekannten instabilen Form bei hohen Drucken ins Gleichgewicht kommen kann.

[1]) Diese nach den Diagrammen von Körber (loc. cit.) aufgenommenen $\frac{dT}{dp}$-Werte sind wohl zu gross; ein genauerer Wert lässt sich wegen der starken Krümmung der Kurve bei $p = 1$ Atm. kaum angeben.

[2]) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 235.

Die Eötvössche Konstante habe ich ausserdem für drei Stoffe, für welche A. Block[1]) keine Umwandlungskurven und dementsprechend nur eine Schmelzkurve bis 3000 kg/qcm gefunden hat, bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

p-Jodtoluol	2·225
p-Bromtoluol	2·68
Thymol	2·15

Hieraus ergibt sich, dass diese Stoffe in flüssigem Zustande normal sind, dass, also wie von Block bestätigt wurde, Umwandlungskurven nicht zu erwarten sind. Ausserdem war die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenspannung von der Temperatur (vgl. Tabelle 53, 54, 60) eine lineare.

In der Tabelle 62 sind für drei Stoffe: Erythrit, Methylenjodid[2]) und *o*-Nitrotoluol[3]) ebenfalls die Werte T, Δv und r_p zusammengestellt. Aus den Beziehungen dieser Werte ist zu ersehen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die stabile mit der instabilen Form bei höhern Drucken ins Gleichgewicht kommen wird.

Tabelle 62.

Partiell instabile Formen.

Stoff	Stabile Form			Instabile Form			Schmelze	
	T	Δv	r_p	T	Δv	r_p	*Eötvössche* k	Konstante $\frac{dk}{dt}$
Erythrit	390°	0·0576	(43·7)	377	0·0625	(38·0)	—	—
o-Nitrotoluol	269	—	20·13	263	—	27·11	2·04 bis 2·08	—
Methylenjodid	277·5	—	10·7	277·0	—	11·2	3·80 bis 4·32	> 0

Für eine genauere Angabe der Richtung der Schmelzkurven reichen die Daten nicht aus. Bei Erythrit beziehen sich die mitgeteilten Kristallisationswärmen auf 98° und nicht auf den Schmelzpunkt. Man ersieht jedoch, dass die Schmelzkurven konvergieren werden. Es ist also bei diesem Stoff mit Sicherheit eine Umwandlungskurve zu erwarten. Von dieser kann man, da auf ihr die Volumenänderung beim Übergang der einen Form in die andere voraussichtlich vom entgegengesetzten Vorzeichen ist wie die Umwandlungswärme, behaupten, dass sie bei zunehmendem Druck zu tieferen Temperaturen verlaufen wird, wie es in Fig. 11 schematisch angedeutet ist.

[1]) Loc. cit.

[2]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 853 (1903); R_p aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet.

[3]) Ostromisslenski, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 341 (1906); ebenfalls aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet.

Für Methylenjodid liegt das Zustandsdiagramm vor[1]) in dem bis 3000 kg/qcm 4 stabile Formen auftreten. Es ist zu vermuten, dass die beim gewöhnlichen Druck instabile Form mit einer dieser stabilen Formen identisch ist, und zwar mit der von Tammann mit 2 bezeichneten Form, da die Extrapolation der Schmelzkurve dieser Form auf eine Atmosphäre den Schmelzpunkt 5·0° ergibt, während der stabilen Form (1) der Schmelzpunkt 5·7° zukommt. Die Differenz beider Schmelzpunkte beträgt 0·7° und stimmt mit der von Beckmann angegebenen Differenz annähernd überein.

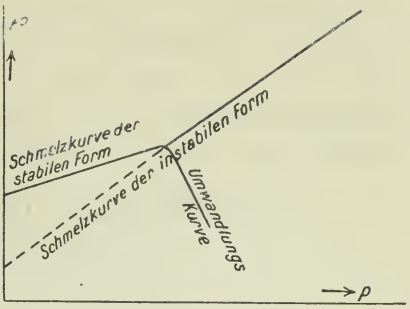


Fig. 11.

Das spontane Kristallisations- und Umwandlungsvermögen.

Die Beobachtungen des spontanen Kristallisationsvermögens der stabilen und instabilen Form bestätigen die von Tammann bereits gemachte Erfahrung, dass sich aus einer Schmelze bei einer bestimmten Temperatur gleichzeitig mehrere Formen ausscheiden können. Um die instabile Form mit einiger Sicherheit entstehen zu lassen, ist es natürlich angezeigt, solche Stoffe auszuwählen, bei denen das spontane Kristallisationsvermögen der instabilen Form grösser ist als das der stabilen. Es sind daher die in dieser Arbeit behandelten Stoffe dadurch ausgezeichnet, dass die Schmelze zunächst instabil auskristallisiert. Es ist natürlich, dass bei Stoffen, deren instabile Form ein grösseres spontanes Kristallisationsvermögen besitzt als die stabile, die Dimorphie am leichtesten festzustellen ist.

Auch in anderer Beziehung konnte ich die von G. Tammann an andern Stoffen erhaltenen Resultate an den von mir untersuchten Stoffen wiederfinden. Bei steigernder Unterkühlung wächst die Zahl der Kristallisationszentren. Sie war in den meisten Fällen so gross, dass der Stoff nicht als Glas erhalten werden konnte. Nur bei vier Stoffen war dies bequem möglich: Natriumthiosulfat, Bromdinitrobenzol, Erythrit und Triphenylmethan. Von diesen vier Stoffen haben Bromdinitrobenzol und Triphenylmethan ein sehr ausgeprägtes Maximum der Kernzahl, bei Natriumthiosulfat ist es bedeutend flacher, während Erythrit durch ein äusserst flaches Maximum ausgezeichnet ist.

Das spontane Umwandlungsvermögen wächst mit sinkender Tem-

[1]) Kristallisation und Schmelzen. S. 278.

peratur gleichfalls an. In einigen günstigen Fällen, nämlich beim Bromdinitrobenzol, Erythrit, Nitrobenzoesäure liess sich ein Maximum feststellen und eine Abnahme der Umwandlungszentren bei weiterer Unterkühlung konstatieren. In den meisten Fällen hatte es jedoch bei —·80° sein Maximum noch nicht erreicht.

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit.

Die erreichten Unterkühlungen, bei denen noch eine genaue Beobachtung der K. G. möglich war, belaufen sich im allgemeinen auf 40°. Nur bei Natriumthiosulfat und Erythrit lässt sich die K. G. bis zum Gebiete des fallenden Astes der Kurve verfolgen. Die erreichten Unterkühlungen genügen jedoch in fast allen Fällen zur Entscheidung der Frage, ob die K. G. des Stoffes in normaler Weise oder abnorm von der Unterkühlung abhängig ist. Es stellte sich heraus, dass viele der untersuchten Stoffe eine abnorme Temperaturabhängigkeit der K. G. besitzen, indem die K. G. in Unterkühlungsgebieten, in denen sie von der Temperatur unabhängig sein sollte, bei weiterer Unterkühlung noch ansteigt. Aus der von G. Tammann gegebenen Deutung der abnormen Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur, nach welcher anzunehmen ist, dass sich die Molekularkonzentration des Schmelzpunktes an der Kristallisationsgrenze nicht schnell genug herstellt, ist zu erwarten, dass bei einem und demselben Stoff das Wachsen der K. G. der beiden Formen im Unterkühlungsgebiet konstanter K. G. um so grösser ist, je grösser die K. G. selbst ist. Man ersieht aus den in dieser Arbeit mitgeteilten Zahlen und Diagrammen, dass dieser Erwartung die gefundenen Tatsachen durchaus entsprechen.

Aus jener Anschauung folgt auch, dass die abnorme Temperaturabhängigkeit sich in allen den Fällen findet, in denen die Schmelze, nach der Eötvösschen Regel zu urteilen, unzweifelhaft stärker associiert ist, während in den Fällen, wo die Eötvössche Konstante auf eine normale Flüssigkeit schliessen lässt, die K. G. bei grösserer Unterkühlung von der Temperatur unabhängig wird. Dies zeigt die Tabelle 63, in der

Tabelle 63.

Stoff	k	K. G.
Acetanilid	1·677	abnorm
Bromdinitrobenzol	1·018	„
Chlordinitrobenzol	1·15	„
Benzamid	1·11—1·43	„
Amidocrotons. Äthyl	2·26	normal
Benzophenon	2·63	„

neben dem Eötvösschen Temperaturkoeffizienten k durch „normal“ oder „abnorm“ auf die Temperaturgeschwindigkeit der K. G. hingedeutet ist.

Die in dieser Arbeit gemessenen Umwandlungsgeschwindigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zeigen den gemeinsamen in Fig. 12 schematisch dargestellten Verlauf. Im Gebiet A unmittelbar unter dem Schmelzpunkt der instabilen Form weichen die einzelnen Messungen der linearen U. G. erheblich voneineinander ab, im Gebiet B ist U. G. von der Unterkühlung unabhängig, im Gebiet C fällt die U. G. mit sinkender Temperatur analog der K. G. ab. Die Ausdehnung des Gebietes B hängt von der freiwerdenden Wärmemenge ab. Es erstreckt sich in den meisten beobachteten Fällen nur über einige Grade; nur bei Phtalid ist es über ein grösseres Temperaturintervall ausgedehnt, entsprechend der grossen Umwandlungswärme von 15 kal pro g. In dem Gebiet A, das sich etwa über 1^0 erstreckt, wäre zu erwarten, dass die U. G. dieselbe Grösse erreichte, wie im Gebiet B. Dass dies nicht der Fall ist, kommt daher, dass in diesem Gebiet infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme eine teilweise Schmelzung der Kristallfäden eintritt, wodurch ihr Zusammenhang unterbrochen wird. Infolgedessen treten hier zwei Vorgänge auf: Die Umwandlung der instabilen in die stabile Form, die mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht, wie im Gebiet B in zusammenhängenden Kristallfäden, und die Kristallisation der stabilen Form aus der Schmelze, welche die Kristallfäden unterbricht oder umhüllt. Die K. G. der stabilen Form ist bei den betreffenden Temperaturen in allen untersuchten Fällen kleiner als die U. G., wenn auch ihr bei grösserer Unterkühlung liegender maximaler Wert grösser ist. Daher erscheint in diesem Gebiet A die U. G. verzögert, während sich ihr wahrer Wert der Beobachtung entzieht. In einigen Fällen kann in dem Gebiet A wie aus dem Gesagten hervorgeht, an Stelle der U. G. die K. G. der stabilen Form gemessen werden. Dies trifft bei Bromdinitrobenzol und Benzophenon[1]) am deutlichsten zu. Während es bei Monochloressigsäure weniger deutlich hervortritt. Bei den übrigen Stoffen schwanken die in diesem Gebiet beobachteten Geschwindigkeiten beträchtlicher und sind meist zu gross ausgefallen, indem, wie erwähnt, teilweise zwar die K. G. der stabilen, teilweise aber

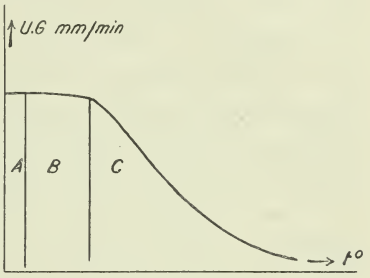


Fig. 12.

[1]) Kristallisation und Schmelzen. S. 138. Fig. 46.

auch die wirkliche U. G., wie sie dieser Temperatur entsprechen würde, gemessen ist. Besonders bei den Stoffen, wo die U. G. in diesem Gebiet bedeutend grösser ist als die K. G. der stabilen Form, also beim aminocrotonsauren Äthyl, Phtalid und Acetamid ist dies der Fall. In der Regel kann bei der Messung nicht deutlich unterschieden werden, ob man es mit einer Fortpflanzung der Umwandlung in Kristallfäden oder mit einer Kristallisation der Schmelze selbst zu tun hat. Verfährt man, wie beim Phtalid beschrieben ist, so kann man die beiden Vorgänge deutlich voneinander unterscheiden.

Zum Vergleich der Grössen der maximalen Werte der Kristallisationsgeschwindigkeiten beider Formen miteinander und mit der U. G. sind die maximalen Werte dieser Geschwindigkeiten für eine Reihe von Stoffen in Tabelle 64 zusammengestellt. Bei den nichtnormalen K. G. ist der angegebene Wert für beide Formen bei einer und derselben Temperatur gemessen, und zwar bei der tiefsten erreichbaren Unterkühlung. Dasselbe gilt für Stoffe, die sich nicht weit genug unterkühlen liessen. Bei sehr geringer Unterkühlbarkeit, weist das Zeichen $>$ oder $<$ darauf hin, welche K. G. die grössere ist. Von den aufgeführten Stoffen ist bei 18 die K. G. der instabilen Form grösser, bei 9 Stoffen kleiner als die der zugehörigen stabilen Form. Hierbei sind die K. G.-Werte der Stoffe, von denen die Messungen dreier Formen vorlagen, nicht mitgerechnet: Betrachtet man diese, so sieht man, dass eine der Stabilität parallelgehende Reihenfolge der K. G.-Werte ebenfalls nicht besteht, Bezeichnen 3, 3′, 3″ die Reihenfolge der Formen nach abnehmender Stabilität geordnet, so folgen die K. G. der Formen in folgender Reihenfolge: Bei Monochloressigsäure: $3 < 3' < 3''$, bei 4-Chlor-1-3-dinitrobenzol $3'' < 3 < 3'$, bei Zimtsäure[1]) $3'' < 3' < 3$. Wie schon von G. Tammann[2]) hervorgehoben ist, darf nicht behauptet werden, dass die instabilen Formen durch grössere lineare K. G.-Werte ausgezeichnet sind als die stabilen.

Ein Vergleich der im Maximum erreichten U. G. mit den zugehörigen maximalen K. G.-Werten der stabilen und instabilen Form zeigt, dass die U. G. nicht immer die grösste der drei Geschwindigkeiten ist, wie man erwarten könnte, wenn man annimmt, dass der Übergang von einem geordneten in einen andern geordneten Zustand mit grösserer Geschwindigkeit vor sich geht, als von einem ungeordneten in einen geordneten. Es zeigt sich vielmehr, dass die U. G. in allen Fällen bis auf Natriumthiosulfat der K. G. der stabilen Form der Grösse nach

[1]) Z. f. Elektroch. **17**, 22 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 171 (1899).

Tabelle 64.

Stoff	K. G. d. stabilen Form		K. G. d. instabilen Form	Temperaturabhängigk.	U. G.	Beobachter d. K. G.
1. Acetamid		<		—	1500	*M.*
2. Acetanilid	über 150	>		nicht normal	100	*Bogojawlenski, M.*
3. Äthylharnstoff	86	>	50	—	—	*M.*
4. Amidocrotons. Äthyl	36	<	über 50	normal	42·8	*M.*
5. Bromdinitrobenzol	über 2·5	<	„ 7·0	nicht normal	6·3	*M.*
6. *m*-Bromnitrobenzol	„ 8·5	<	„ 675	—	—	*Bruni* u. *Padoa.*
7. Benzamid	465	>	320	nicht normal(?)	375	*Bogojawlenski, M.*
8. Benzophenon	55·3	>	2·4	normal	60	*Tammann*
9. 4-Chlor-1·2-dinitrobenzol	8	<	60	nicht normal	klein	*M.*
10. „		>	4	„	—	*M.*
11. 4-Chlor-1·3-dinitrobenzol	0·25	<	3·0	„	—	*Bruni* u. *Padoa*
12. *m*-Chlornitrobenzol		>		—	sehr gross	*M.*
13. Dibrompropionsäure	4·2	>	2·5	—	0·8	*M.*
14. *m*-Dinitrobenzol		>		—	—	*M.*
15. Erythrit	25	>	14	nicht normal	8·0	*M.*
16. Glykolsäure	ca. 22	>	ca. 10	—	—	*M.*
17. Monochloressigsäure	I	<	II	—	—	*M.*
18. „		<	III	—	—	*M.*
19. Natriumthiosulfat	116	>	111	nicht normal	52	*M.*
20. α-Nitronaphtalin	über 11·2	<	über 100	—	10 bis 15	*Bruni* u. *Padoa, M.*
21. *p*-Nitrotoluol	„ 1800	>	„ 20	—	über 1000	*M.*
22. *p*-Nitrobenzoesäure		>		—	—	*M.*
23. *o*- „	über 33	>	über 15	—	—	*Bogojawlenski, M.*
24. *m*- „		>		—	—	*M.*
25. Nitrozimts. Äthyl		>		—	ungefähr wie die K. G. d. stabilen F.	*M.*
26. Phtalid	über 20	<	über 80	nicht normal	15	*M.*
27. *o*-Quecksilberditolyl	„ 8	<	„ 18	—	12	*M.*
28. Triphenylmethan	20	<	35	—	—	*M.*
29. Zimtsäure	I	>	II	nicht normal	—	*J. Meyer*
30. „		>	III	„	—	„
31. Apiol	7·1	<	14·4	—	—	*Tammann*
32. Salol	3·5	>	1·0	—	—	„
33. Formanilid		>		—	—	*Dreyer*

näher kommt als der instabilen Form. Aus den oben in der Tabelle 64 mitgeteilten Geschwindigkeitswerten seien die von zwei Stoffen hervorgehoben, die dies besonders ausgeprägt zeigen: *p*-Nitrotoluol besitzt eine sehr kleine K. G., wenn es instabil auskristallisiert, eine sehr grosse, wenn es stabil kristallisiert. Die U. G. ist sehr gross. Das Umgekehrte ist bei α-Nitronaphtalin der Fall, dessen instabile Form viel schneller wächst als die stabile. Die Umwandlung schreitet hier langsam fort. Auch Salicylsäure und Acetanilid, bei denen ein sehr grosser Unterschied zwischen beiden K. G. besteht, bestätigen die Regel. Diese Regel würde also der Anschauung entsprechen, dass die Geschwindigkeit, mit der ein Kristall wächst, in erster Linie eine charakteristische Eigenschaft des Kristalls ist und weniger vom Medium, auf dessen Kosten er sich vergrössert, abhängt.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. G. Tammann, für die Anregung zu dieser Arbeit und den mir stets freundlich gewährten Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Lebenslauf.

Ich, August Heinrich Richard Müller, Sohn des Telegraphensekretärs A. Müller in Hannover, preussischer Staatsangehöriger, bin am 4. August 1887 zu Hannover geboren. Ich besuchte zuerst die Vorschule, dann die Realgymnasialabteilung der Leibnitzschule (Reformschule) zu Hannover, die ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte sodann Mathematik, Physik und Chemie, und zwar bis Ostern 1908 in Göttingen, bis Michaelis 1908 in München, bis Ostern 1909 in Berlin. Ostern 1909 kehrte ich wieder nach Göttingen zurück. Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Göttingen: Ambronn, Baumann, Carathéodory, Coehn, Fischer, Hilbert, v. Kármán, Klein, Koebe, Kötz, Landau, Liebisch, Mügge, Pompeckj, Riecke, Schwarzschild, Tammann, Verworn, Vogt, Voigt, Wallach, Wiechert, Zermelo.

In München: v. Bayer, Dieckmann, Doehlemann, Pringsheim.

In Berlin: Albu, Frobenius, Foerster. Krigar-Menzel, Köthner, Lehmann-Filhés, Schwarz, Schur.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Danke verpflichtet.

3 0112 062172215

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.